

ELECTROPHOTOGRAPHIC COLOR TONER, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND METHOD OF FORMING IMAGE**Publication number:** JP2001117275**Publication date:** 2001-04-27**Inventor:** OKUDA DAISUKE; ISHIZUKA DAISUKE; NAKAMURA MASAKI; YOSHIDA SATOSHI**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD**Classification:****- international:** G03G9/087; G03G9/08; G03G9/09; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/09; (IPC1-7): G03G9/087**- European:****Application number:** JP19990301110 19991022**Priority number(s):** JP19990301110 19991022

Report a data error here

Abstract of JP2001117275

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic color toner, an electrophotographic developer and a method of forming an image by which a wide fixing temperature region and excellent low temperature fixing property are obtained without decreasing the toner characteristics, the permeation of the toner into paper is suppressed and a color image with highly developed colors and high picture quality can be stably formed. **SOLUTION:** The electrophotographic color toner contains toner particles consisting of a binder resin, a coloring agent, and pale color or colorless fine particles. In the electrophotographic color toner and electrophotographic developer, the fine particle have an acyl group expressed by general formula (I) on its surface, and the dynamic complex elastic modulus G^* (under conditions of 100% distortion rate and 10 rad/sec frequency) of the toner is 3000 to 50000 Pa measured at the temperature where the dynamic complex elastic modulus G^* (under conditions of 100% distortion rate and 10 rad/sec frequency) of the binder resin is 1000 Pa. In the formula, R is a monovalent substituent selected from among aliphatic hydrocarbon groups, alicyclic hydrocarbon groups and aromatic hydrocarbon groups consisting of carbon atoms and hydrogen atoms.



一般式 (I)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-117275

(P2001-117275A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)		
G 0 3 G	9/087	C 0 3 G	9/08	3 2 1	2 H 0 0 j
	9/09			3 6 1	
	9/08			3 6 5	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平11-301110

(22) 出願日 平成11年10月22日 (1999. 10. 22)

(71) 出願人 000003496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 奥田 大輔

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 石塚 大輔

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

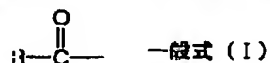
(54) 【発明の名称】 電子写真用カラートナー、電子写真用現像剤及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

り選択される 1 価の置換基を表す。]

【課題】 トナー特性の低下を招くことなく、定着温度領域が広く低温定着性に優れると共に、トナーの紙中への浸透を抑制し高発色で高画質なカラー画像を安定に形成しうる電子写真用カラートナー、電子写真用現像剤及び画像形成方法の提供。

【解決手段】 結着樹脂と着色剤と淡色若しくは無色の微粒子とからなるトナー粒子を含む電子写真用カラートナーにおいて、微粒子が、その表面に下記一般式 (I) で表されるアシル基を有し、かつ結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪み率 = 100%、周波数 = 10 rad/sec) が 1000 Pa を示す温度にて測定される、トナーの動的複素弾性率 G^* (歪み率 = 100%、周波数 = 10 rad/sec) が、3000~50000 Pa である電子写真用カラートナー及び電子写真用現像剤。

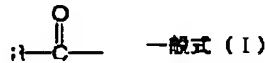


[式中、Rは、炭素原子及び水素原子よりなる、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基及び芳香族炭化水素基よ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤と淡色若しくは無色の微粒子とからなるトナー粒子を含む電子写真用カラートナーにおいて、前記微粒子が、その表面に下記一般式（I）で表されるアシル基を有し、かつ前記結着樹脂の動的複素弾性率 G^* （歪み率＝100％、周波数＝10rad/sec）が1000Paを示す温度にて測定される、トナーの動的複素弾性率 G^* （歪み率＝100％、周波数＝10rad/sec）が、3000～50000Paであることを特徴とする電子写真用カラートナー。

【化1】



〔式中、Rは、炭素原子及び水素原子よりなる、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基及び芳香族炭化水素基より選択される1価の置換基を表す。〕

【請求項2】 少なくとも、請求項1に記載の電子写真用カラートナーを含有することを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項3】 潜像保持体上に潜像を形成する工程と、該潜像を電子写真用現像剤により現像しトナー像を形成する工程と、該トナー像を被転写体上に転写する工程と、被転写体上に転写されたトナー像を定着する工程と、を有する画像形成方法において、前記電子写真用現像剤が、請求項2に記載の電子写真用現像剤であり、前記トナー像を定着する工程において、加熱接触型定着装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式を利用した複写機、プリンター、ファクシミリ等の画像形成装置に使用される電子写真用カラートナー、電子写真用現像剤及び画像形成方法に関し、詳しくは、定着性に優れた電子写真用カラートナー、電子写真用現像剤及び該電子写真用現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】複写機において用いられる電子写真方式は、特公昭42-23910公報などに記載されている方法をはじめとして従来から多数知られている。電子写真方式は、通常、光導電性物質を利用した感光体上に種々の手段により電気的に潜像を形成し、この潜像をトナーを用いて現像し、感光体上に形成されたトナー像を中間転写体を介して若しくは介さずに、紙等の画像記録に用いられる被転写体上に転写した後、この転写画像を加熱、加圧若しくは加熱加圧、あるいは溶剤蒸気などにより定着する、といった複数の工程を経て画像形成される。画像形成後、感光体上に残ったトナーは必要に応じて種々の方法でクリーニングされ、前記と同様の複数の

工程を繰り返すことにより、次々に画像形成が行える。

【0003】このような電子写真方式は、近年の情報化社会におけるコンピュータ等の機器の発達や通信網の充実に伴い、複写機のみならずプリンタ、ファクシミリ等の種々の画像形成装置に広く利用されるとともに、そのカラー化が急速に進展する状況にある。このような状況の下、ワードプロセッサやコンピュータ等の情報機器を用い、高品位な文書作成やデザインワークが高速かつ容易になされるようになり、電子写真方式を用いたカラーの複写機、プリンタ、ファクシミリ（以下、これらを総称して、「電子写真装置」と称する。）が急速に普及している。その結果、カラー画像を形成する電子写真装置においては、その出力画像が高発色で、かつ高画質であることが要求されている。

【0004】高発色かつ高画質な画像の出力（アウトプット）を実現するには、画像の透光性、光沢性等の観点から、被転写体に転写されたトナー画像が、十分に融解されその表面が平滑でなくてはならない。従って、従来のカラー電子写真装置においては、その定着工程として、熱効率、信頼性及び安全性に優れた接触型の加熱加圧定着方式が採用され、また、トナーには、分子量が低く、かつ固体状のガラス状態から加熱により急速に軟化し、熔融粘度が低下する樹脂がバインダーポリマーとして用いられてきた。

【0005】しかし、近年、環境問題への関心が高まり、省資源・省エネルギーの流れから、電子写真装置に必要な消費電力を低減すべく、定着工程時に用いる熱エネルギーを減少させる傾向にある。そのため、定着装置の設定温度を低くし、加熱に必要な電力の低減が求められている。一般に、接触型の加熱加圧定着方式は、熱ローラによる定着方式が広く用いられている。この定着方式では、熱ローラ表面とトナー表面が接触する際に、ローラ表面に付着したトナーが、後から送られてくる被転写体に転写される、いわゆるオフセット現象を生じる場合がある。

【0006】この場合、定着下限温度は、低温オフセットと高温オフセットの間にあるため、実際に定着可能な温度領域は、定着下限温度と高温オフセットとの間となる。従って、定着下限温度を極力下げ、高温オフセットの発生温度をできるだけ上げることによって、定着温度領域を拡大し、低温定着性を付与することができる。このため、高発色かつ高画質でのアウトプットを犠牲にすることなく、従来より低い下限温度で定着を可能とする手段としては、トナーに用いる結着樹脂のガラス転移温度（以下、「 T_g 」と略記する。）を下げることで、トナーの軟化温度を低くすること等が考えられる。一方、トナーには定着性や耐オフセット性が常に要求される。そこで、これらの特性を改善すべく、結着樹脂として用いるポリマーの重合度を上げたり、あるいはポリマー中に架橋構造あるいはゲル成分を導入するといった

方法により、トナー溶融時の凝集力を高めてロール表面へのトナー融着を防ぐ等の手段が採られている。また、ロール表面からの剥離性を改善する目的で、低分子量成分を有するポリマーの添加も試みられている。

【0007】しかし、結着樹脂のT_gを下げることににより低温定着性をトナーに付与させた場合には、トナーカートリッジや現像機内における長期間の放置等により、熱凝集によるブロッキングが生じやすくなり、保存安定性に懸念が生じ、また、炎天下の車内のような高温条件下で、定着後の被転写体を他の物体と接触して放置しておくと、結着樹脂が軟化して画像が融着するドキュメントオフセットと呼ばれる現象も生じやすくなる。

【0008】上記のように、結着樹脂に用いるポリマーの重合度を上げる等の方法による場合、耐オフセット性に対しては効果はあるものの、定着下限温度の上昇を招くばかりか、混練粉碎法によるトナーの製造工程における粉碎性の悪化も予想される。また、カラートナーとして用いる場合には、高発色かつ高画質な画像を出力するのに不可欠な特性となる表面光沢性を損なう恐れもある。上記低分子量成分を添加する方法によっても耐オフセット性は改善できるものの、結着樹脂のT_gを下げた場合と同様、保存安定性に対する懸念や、ドキュメントオフセットが生じやすくなる。

【0009】一方、カラー電子写真装置の普及に伴い、該装置に用いられるカラートナーには、省資源・省エネルギーとは別の観点から生ずる課題もある。即ち、カラートナーは、上述の通り急速に軟化するため、定着時の温度変化に対する溶融粘度の変化の幅が大きく、しかも定着時の溶融粘度を低くしている。そのため、画像記録に用いられる被転写体の中で主流となっている紙を使用する場合、通常紙の表面に載るべきトナーが紙中の繊維間に浸透し（以下、「浸透現象」ということがあ）る。）、画像の劣化を招くといった欠点を有する。従って、形成画像を高発色かつ高画質に出力するために、浸透現象を低減しうる、その表面が樹脂等によりコートされた紙や、繊維間隔を密にした紙等、特定のカラー専用用紙を用いる必要があった。

【0010】ところが、ビジネスにおける文書作成においては、白黒のみの文書だけでなく、カラーの文書や白黒・カラー混在の文書と多岐にわたる。特に、生産性の向上が必須であるビジネスの現場においては、白黒・カラーとプリントアウトを別々の機種で行うことは効率が悪く、しかもコスト高となることから、1つの電子写真装置で白黒・カラーの両方の画像のアウトプットが可能なのが強く望まれ、また、これに用いる用紙についても、従来から白黒の電子写真装置で用いられてきた紙（以下、「普通紙」と称する。）をカラー用途に併用できることが要求されてきた。しかし、普通紙は、カラー専用用紙に比べ紙自体の熱容量が小さいため、定着時にトナーに加わる熱量が多くなる傾向にあり、カラー専用

用紙を用いた場合の定着よりもトナーの溶融が極端に進み、粘度がさらに低い領域へと落ちてしまう。その結果、カラー用紙よりも繊維の密度が疎である普通紙は、トナーの浸透現象が顕著に表われ、形成画像がカラー専用用紙を用いた場合と比べて劣化してしまうといった問題が新たに生じてきた。

【0011】普通紙では、繊維の太さが約数十 μm あり、空隙も繊維と同様若しくはそれ以上の大きさがあることから、目視で白い斑点や糸屑状の模様の画像ムラとして観察される。特に、同濃度で広い面積を占めるようなベタ画像の場合、非常に不快感を感じるような画像となる。このような画像劣化の現象は、電子写真装置以外での画像形成装置、例えば、印刷・インクジェット方式等の技術においても、コート紙のような受像層を設けた専用紙や、化学的な硬化反応を利用して印刷インキ・インクのにじみを防止しており、その解決は非常に困難である。しかし、白黒出力の電子写真装置の優れた利便性を生かし、カラー出力においても用紙を選ばない高画質技術を提供することは重要なことである。

【0012】さらに、近年の更なる高画質化の要求に対して、被転写体上に転写された定着画像の厚みを薄くする動きがある。従来の電子写真装置では、得られる画像の厚み（定着後のトナー像の厚み）が、1色につき5～7 μm もあり、フルカラー画像では20 μm にも達することから、画像濃度の濃い部分と薄い部分での厚みの違いが、見る人に違和感を与えてしまう。その一方、印刷された高画質画像の場合、画像厚みはフルカラーでも数 μm であり、上述のように違和感を覚えることはない。従って、電子写真装置においても、トナーの粒子径をできる限り小さくして解像度を高め、画像厚の薄い、印刷画像と同等の高画質化が期待されている。しかし、コート紙の使用が前提の印刷に対して、コート紙よりも表面平滑度の低い紙を用いる電子写真画像の場合、あまり画像厚が薄くなりすぎると、既述のような浸透による画像劣化がより発生しやすくなる。しかも、普通紙の使用が、カラー出力の電子写真装置での前提となると、高画質化の達成条件としてはより厳しくなり、この点からも紙中への浸透現象の防止が強く望まれている。

【0013】これまで、紙中へのトナーの浸透現象を直接防止する方法は提案されておらず、いくつかの類似の効果を奏する技術が提案されている。例えば、特開平6-332247号公報では、トナー中に微粒子を含有させて溶融粘度の温度に対する変化の割合を小さくして、低温定着性と耐オフセット性の両立を図る技術が提案され、具体的には、結着樹脂として、数平均分子量が1000～5000、酸価が10～50 mg KOH/g のポリエステル樹脂を用い、平均粒子径が0.05～2.0 μm の架橋樹脂粒子をドメインとして含む技術が開示されている。この方法では、確かに溶融粘度曲線は改善されるが、平均粒子径の大きな粒子を含有した場合には、

形成画像に光沢性が得られず発色性も低下する。また、分子の分散性については言及しておらず、分散性が悪い場合には、浸透現象を防止することができない。さらに、粒子と結着樹脂との混合には溶剤を用いるため、樹脂からなる粒子が溶解若しくは膨潤し、その結果粒子同士の凝集をも生じる。また、混合後に溶剤を除去するため、高温下での乾燥が必要となり、その結果、加熱による粒子同士の凝集や樹脂の熱劣化が発生する場合がある。一旦、粒子が凝集すると、トナーの浸透現象を防止することは難しく、しかも樹脂の熱劣化で帯電性などの他のトナー特性をも悪化させる問題点もある。

【0014】また、特開平8-220800号公報では、結着樹脂中に無機粒子を含有させ、各色の粘弾性特性を黒色トナーと同一にし、耐オフセット性を向上させたトナーが開示されている。この方法では、トナーの粘弾性特性上においては改善が可能であるが、高速かつ高発色で高画質化が要求される、高速な電子写真装置においては、その耐オフセット性に対してほとんど効果が得られていない。また、無機粒子の添加量が1~10重量％では、高温オフセットが生じる粘度より高い粘度域における浸透現象を防止するには十分とはいえない。

【0015】上記の通り、定着温度領域の拡大と低温定着性を両立し、かつトナーの普通紙中への浸透現象を十分に回避しうる電子写真用カラートナーは、未だ提供されておらず、従って、低温での定着性に優れ、かつ普通紙に対するトナーの浸透を抑制し、高画質なカラー画像を安定に形成しうる電子写真用現像剤は提供されていないのが現状である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、トナー特性の低下を招くことなく、定着温度領域が広く低温での定着性に優れ、かつ専用紙以外の紙におけるトナーの浸透を抑制し、高発色で高画質なカラー画像を安定に形成しうる電子写真用カラートナーを提供することを目的とする。また、本発明は、低温での定着性に優れ、かつ専用紙以外の紙上においてもトナーの浸透によるトナー像の画質の劣化を防止し、高発色で高画質なカラー画像を安定に形成しうる電子写真用現像剤を提供することを目的とする。さらに、本発明は、高発色で高画質なカラー画像を安定に形成しうる画像形成方法を提供することを目的とする。

【0017】

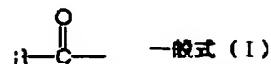
【課題を解決するための手段】本発明者等は、カラートナーの定着に関し、トナーの熔融粘弾性特性のみならず、被転写体の凹凸等の表面特性にも着目し鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。即ち、トナー粒子を構成する微粒子としてその表面に有機系の官能基を有する微粒子を用いると、トナーの諸特性に影響を与えることなくトナーの熔融時における粘度特性を制御することが

できる、という知見である。前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

【0018】<1> 少なくとも結着樹脂と着色剤と淡色若しくは無色の微粒子とからなるトナー粒子を含む電子写真用カラートナーにおいて、前記微粒子が、その表面に下記一般式(1)で表されるアシル基を有し、かつ前記結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪み率=100%、周波数=10rad/sec)が1000Paを示す温度にて測定される、トナーの動的複素弾性率 G^* (歪み率=100%、周波数=10rad/sec)が、3000~50000Paであることを特徴とする電子写真用カラートナーである。

【0019】

【化2】



【0020】〔式中、Rは、炭素原子及び水素原子よりなる、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基及び芳香族炭化水素基より選択される1価の置換基を表す。〕

【0021】下記<2>~<4>に示す電子写真用カラートナーも好ましい態様である。

<2> 微粒子の表面に、該微粒子と直接共有結合するアシル基、又は、アシル基以外の部位で前記微粒子と共有結合する、分子中に少なくとも1つのアシル基を含む化合物、を有する前記<1>に記載の電子写真用カラートナーである。

<3> トナー中の微粒子の平均一次粒子径が、1~500nmである前記<1>又は<2>に記載の電子写真用カラートナーである。

【0022】<4> 粒子径1.0 μm 以上の微粒子を含むトナー粒子の数が、電子写真用カラートナー中の全トナー粒子数の50%以下である前記<1>~<3>のいずれかに記載の電子写真用カラートナーである。

<5> 微粒子の融点若しくはガラス転移温度が、130℃以上である前記<1>~<4>のいずれかに記載の電子写真用カラートナーである。

【0023】<6> 少なくとも、前記<1>~<5>のいずれかに記載の電子写真用カラートナーを含有することを特徴とする電子写真用現像剤である。

【0024】<7> 潜像保持体上に潜像を形成する工程と、該潜像を電子写真用現像剤により現像しトナー像を形成する工程と、該トナー像を被転写体上に転写する工程と、被転写体上に転写されたトナー像を定着する工程と、を有する画像形成方法において、前記電子写真用現像剤が、前記<6>に記載の電子写真用現像剤であり、前記トナー像を定着する工程において、加熱接触型定着装置を用いることを特徴とする画像形成方法である。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真用カラートナー

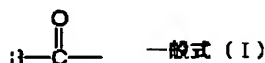
においては、トナー粒子を構成する微粒子として、その表面にアシル基を有する微粒子を用い、さらに前記微粒子と共に用いる結着樹脂の動的複素弾性率 G^* （歪み率＝100%、周波数＝10rad/sec）が1000Paを示す温度にて測定される、トナー粒子の動的複素弾性率 G^* （歪み率＝100%、周波数＝10rad/sec）を、3000～50000Paとする。本発明の電子写真用現像剤は、少なくとも前記本発明の電子写真用カラートナーを含んで構成される。本発明の画像形成方法においては、少なくとも、潜像を形成する工程と、トナー像を形成する工程と、トナー像を被転写体上に転写する工程と、転写されたトナー像を定着する工程とを有し、前記トナー像を形成する工程において、前記本発明の電子写真用現像剤を用い、かつ前記転写されたトナー像を定着する工程において、加熱接触型定着装置を用いる。以下、本発明の電子写真用カラートナーについて詳細に説明し、該説明を通じて電子写真用現像剤及び画像記録方法の詳細についても明らかにする。

【0026】＜電子写真用カラートナー＞前記本発明の電子写真用カラートナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び淡色若しくは無色の微粒子からなるトナー粒子を含んでなり、必要に応じて、他の成分を有していてもよい。

【0027】（微粒子）本発明においては、前記淡色若しくは無色の微粒子として、該微粒子の表面に、下記一般式（I）で表されるアシル基を末端基として有する微粒子を用いる。

【0028】

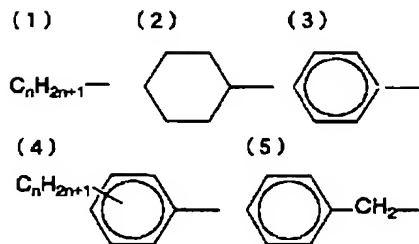
【化3】



【0029】前記式中、Rは、炭素原子及び水素原子よりなる、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基及び芳香族炭化水素基より選択される1価の置換基を表す。前記脂肪族炭化水素基としては、下記（1）で表されるアルキル基が、前記脂環族炭化水素基としては、下記（2）に示すシクロヘキシル基が、前記芳香族炭化水素基としては、下記（3）に示すフェニル基、下記（4）で表されるアルキルフェニル基、下記（5）に示すベンジル基等が好ましく、中でも、原料入手性や、合成の容易さの観点から、炭素数20以下のアルキル基又はフェニル基がより好ましい。尚、下記（1）及び（4）中のnは、1以上の整数を表す。

【0030】

【化4】

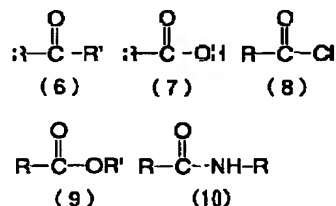


【0031】前記一般式（I）で表されるアシル基は、トナー粒子を構成する微粒子の表面において、該微粒子と直接共有結合して存在するか、或いは、該微粒子に対し、分子中に少なくとも1つのアシル基を含む化合物がアシル基以外の部位で共有結合し、該化合物を介して存在する。通常、アシル基は、有機化合物中では下記

（6）で表されるケトン、下記（7）で表されるカルボン酸、下記（8）で表される酸塩化物、下記（9）で表されるエステル結合、下記（10）で表されるアミド結合等の状態で存在し、隣り合う元素と電子軌道を重ね合わせ、電子を共有し安定した状態となる共有結合の状態では他の分子と結合する。

【0032】

【化5】



【0033】共有結合は、ある化合物と別の化合物が化学的反応により結合を生じることにより形成され、イオン性結合や金属結合と並び化合物中で元素間の結びつきを形成する化学結合と称され、有機化合物においては一般的なものである。一般に、共有結合により結合されている場合、その元素を解離させるには、非常に大きなエネルギーを必要とする。従って、アシル基のような有機系の官能基を微粒子の表面に存在させる場合には、アシル基と微粒子とを共有結合により結合させることで強固に結合させることができ、アシル基が何らかの理由で脱離し所定の効果が得られなくなるといった懸念を回避できる。

【0034】そのため、微粒子の表面に前記一般式

（I）で表されるアシル基を存在させるには、カルボン酸、酸塩化物を、微粒子の表面に存在する反応性基と直接結合させる、又はケトン、エステル結合、アミド結合を分子中に有する化合物を微粒子の表面に導入する、等の方法が挙げられる。微粒子の表面に化合物の形で導入する場合には、該化合物としては、後述するように、分子内にアシル基と微粒子表面と反応する別の反応性基を共に有する化合物が好ましい。

【0035】上記のようにして、トナー粒子を構成する

微粒子として、その表面に前記一般式(Ⅰ)で表されるアシル基を有する微粒子を用いることにより、該アシル基が、後述するように、トナー粒子中の結着樹脂を構成するポリマー分子と直接接触して、微粒子表面と前記ポリマー分子との間に相互作用が生じ、電子写真用カラートナーの粘弾性特性を制御することができる。

【0036】以下、前記一般式(Ⅰ)で表されるアシル基(以下、単に「アシル基」ということがある。)をその表面に有する微粒子について説明する。前記微粒子の製造方法としては、特に制限はなく、従来公知の製造方法の中から適宜選択することができ、例えば、以下に示す方法により製造することができる。

【0037】即ち、(1) 無機微粒子の表面を反応性の化合物で処理を行い、アシル基を導入する方法、

(2) 予めアシル基を含有する有機ヘテロ元素化合物を原料として、直接的に無機質を基質とした微粒子を合成する方法、(3) 有機微粒子の表面を反応性の化合物で処理を行い、アシル基を導入する方法、(4) 予めアシル基を含有する有機化合物を原料に重合を行い、直接的に有機質を基質とした微粒子を合成する方法、等である。

【0038】具体的には、以下の通りである。前記方法(1)としては、例えば、金属酸化物や非酸化物の微粒子に、アシル基を導入したカップリング剤等の反応性基を有する化合物を直接反応させる、若しくは金属酸化物や非酸化物の微粒子に重合開始基を導入した後、アシル基を導入したモノマーをグラフト重合させる方法が挙げられる。

【0039】前記金属酸化物、非酸化物の微粒子としては、平均粒子径が1～300nmの、無色若しくは淡色の無機微粒子が好適である。具体的には、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、ベンガラ、ケイ砂、ケイ灰石、珪藻土、クレイ、雲母、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、塩化セリウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられ、中でも、シリカ系微粒子やチタニア系微粒子が好ましい。

【0040】前記無機微粒子の製造方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法により製造することができる。例えば、酸化物の場合、塩化物(四塩化ケイ素、四塩化チタン等)を気相中で加熱し加水分解する方法、ゾルゲル法等のような湿式法、高温熔融法により合成する方法等が挙げられる。

【0041】前記無機微粒子の表面に、アシル基を導入した反応性基を有する化合物を直接反応させる場合、該化合物としては、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等のカップリング剤、イソシアネートや酸塩化物等が挙げられる。ここで、直接反応させる方法としては、例えば、アルコール、ヘキサン、トル

エン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン(以下、「THF」と略記する。)、水等の溶媒により混合希釈した化合物の溶液を、微粒子にブレンダーで強制的に滴下またはスプレーして十分に混合し、必要に応じて洗浄・汙過を行った後、加熱乾燥させ、さらに凝集物をブレンダーや乳鉢等で解砕して処理する方法、微粒子を該化合物の溶液に浸漬した後、沈殿、加熱乾燥させ解砕して処理する方法、微粒子を溶媒中に分散してスラリー状にして化合物の溶液と混合した後、沈殿、加熱乾燥させ解砕して処理する方法、微粒子へ直接化合物を混合・噴霧して処理する方法、等が挙げられる。

【0042】また、無機微粒子の表面に重合開始基を導入した後、グラフト重合させる場合は、以下のように行われる。即ち、前記重合開始基としては、ビニル基、アゾ基、パーオキサイド基等のラジカル重合開始基；スルホニウム塩基、クロロメチル基等のカチオン重合開始基；リチウムシラノレート基、アミノ基等のアニオン重合開始基等が挙げられ、これらの重合開始基を、カップリング剤、イソシアネートや酸塩化物等の反応性基を有する化合物を用いて導入する。導入の後、グラフト重合反応させる方法としては、既述の直接反応させる場合と同様、例えば、溶媒で混合希釈したグラフト重合の原料であるモノマーの溶液を、微粒子にブレンダーで強制的に滴下又はスプレーして十分に混合し、必要に応じて加熱、洗浄、汉過を行った後、加熱乾燥させ、さらに凝集物をブレンダーや乳鉢等で解砕して処理する方法、微粒子をモノマーの溶液に浸漬して処理する方法、微粒子を溶媒中に分散してスラリー状にし、モノマーの溶液と混合して処理する方法、等が挙げられる。

【0043】原料の前記モノマーとしては、アシル基を有するビニル化合物、エポキシド、環状酸無水物、環状アミド、環状エステル等が挙げられ、これらアシル基を有するモノマー単独、若しくは該モノマーとアシル基を有しないモノマーとの共重合体により、微粒子の表面にアシル基が導入される。

【0044】前記方法(2)としては、例えば、予めアシル基を含有する有機ヘテロ元素化合物として、含アシル基トリメトキシシラン等の3官能性の金属アルコキシドを用い、これを気相放電反応やゾルゲル法による湿式での加水分解反応によって合成させる方法等が挙げられる。

【0045】前記アシル基を含有する有機ヘテロ元素化合物としては、特に限定されるものでないが、反応の容易さから3官能性の金属アルコキシドが好ましく、中でも特に、含アシル基トリメトキシシラン、含アシル基チタニウムトリメトキシドが好ましい。

【0046】前記方法(3)としては、例えば、前記方法(1)と同様に、粒子表面に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基等の反応性基を導入し

た有機微粒子に、これら反応性基と反応しうる含アシル基化合物を直接反応させる方法、若しくは重合開始基を導入した有機微粒子に、グラフト重合によりアシル基を導入する方法、等が挙げられる。

【0047】前記有機微粒子としては、特に制限はなく、例えば、ビニル系、スチレン系、(メタ)アクリル系、エステル系、アミド系、メラミン系、エーテル系、エポキシ系等の単一樹脂、若しくはこれらの共重合樹脂よりなる微粒子を挙げることができ、中でも、電子写真分野での使用実績の観点から、ビニル系、スチレン系、(メタ)アクリル系樹脂に代表される付加重合系樹脂よりなる微粒子(付加重合系樹脂微粒子)、エステル系樹脂に代表される重縮合系樹脂よりなる微粒子(重縮合系樹脂微粒子)が好ましい。

【0048】前記有機微粒子の製造方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法の中から適宜選択して製造することができる。前記付加重合系樹脂粒子の製造方法としては、例えば、乳化重合、懸濁重合や分散重合等が挙げられる。また、シード重合等の製造方法であってもよく、この場合、コア-シェル型の構造を持つ微粒子が得られ、該微粒子を用いることもできる。また、特開平5-43608号公報、特開平5-22267号公報、特開平7-18003号公報、特開平7-228677号公報等に記載の重合造粒方法等も挙げられる。

【0049】一方、重縮合系樹脂粒子の製造方法としては、例えば、特開平5-70600号公報、特開平7-248639号公報等に記載の方法や、特開昭63-25664号等に記載の、液中乾燥法も好適に挙げることができる。

【0050】前記付加重合系樹脂微粒子の場合、有機微粒子を構成する単量体としては、特に制限はないが、従来公知のモノマー成分が挙げられ、例えば、前記付加重合系樹脂粒子の製造方法が記載された公報に記載のものが挙げられる。具体的には、以下の通りである。前記モノマー成分は単独で、又は組合わせて用いることができる。ビニル系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等のアルケン系化合物が挙げられ、スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、ビニルナフタレン等のアルキル鎖を有するアルキル置換スチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン等のハロゲン置換スチレン、4-フルオロスチレン、2, 5-ジフルオロスチレン等のフッ素置換スチレン等が挙げられる。

【0051】(メタ)アクリル酸系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸n-メチル、(メタ)アクリル酸n-エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、

(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸n-ラウリル、(メタ)アクリル酸n-テトラデシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸n-オクタデシル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘプチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ビフェニル、(メタ)アクリル酸ジフェニルエチル、(メタ)アクリル酸t-ブチルフェニル、(メタ)アクリル酸ターフェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0052】その他、架橋性を有するビニルモノマー成分としては、例えば、イソプレン、ブタジエン等のジエン系化合物；ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートに代えたもの等の、アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類；ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートに代えたもの等の、エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類；

【0053】ポリオキシエチレン-(2)-2, 2, ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン-(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のジアクリレートに代えたもの等の、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類等が挙げられ、また、多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、

トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの等が好適に挙げられる。

【0054】上記のうち、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミド等を有する(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド等は、水性媒体への溶解性が高いため、連続相を水性媒体にした場合にはこれらが単独で超微粒子を形成してしまう場合があることから、分散剤や乳化剤の種類を選択したり、予めこれらのモノマーを単独若しくは他のモノマーと分子量数千以下程度に重合させてから用いることが好ましい。

【0055】また、前記重合系樹脂微粒子の場合、有機微粒子を構成する単量体としては、特に制限はなく、従来公知のモノマー成分である、2価又は3価以上のカルボン酸と、2価又は3価以上のアルコールが挙げられ、前記重合系樹脂粒子の製造方法が記載された公報等に記載のものも用いることができる。具体的には、以下の通りである。

【0056】2価のカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、マロン酸、メサコニン酸等の二塩基酸、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。3価以上のカルボン酸としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸等、及びこれらの無水物やこれらの低級アルキルエステル等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0057】2価のアルコールとしては、例えば、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド又は(及び)プロピレンオキシド付加物、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、必要に応じて、酸価や水酸基価の調整等の目的で、酢酸、安息香酸等の1価の酸や、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の1価のアルコールも使用

することができる。

【0058】前記方法(4)としては、例えば、アシル基を含有する有機化合物をモノマーとして、乳化重合、懸濁重合、分散重合等の従来公知の重合造粒方法を用いることができる。原料のモノマーとしては、該アシル基を有するビニル化合物、エポキシド、環状酸無水物、環状アミド、環状エステル等が挙げられ、これらのモノマー単独、又は該モノマーとアシル基を持たないモノマーとの共重合体により、その表面にアシル基を有する微粒子が合成される。

【0059】前記4つの製造方法により得られる、その表面にアシル基を有する無機若しくは有機系の微粒子は、1種単独で用いてもよいし2種以上の粒子を併用してもよい。また、有機系の微粒子を使用する場合には、後述するトナーの製造工程における加熱時での流動性をなくす観点から、耐熱性を有するものが好ましい。ここで、微粒子が変形するのは許容される。即ち、熱により有機微粒子が流動した場合、トナーの粘弾性が本発明で規定する範囲を逸脱してしまい、粒子の凝集を生じた場合の再分散が困難となる。従って、前記有機微粒子としては、3価以上の単量体を用いて架橋構造が形成されたもの、若しくは実質的に架橋構造を有しない場合には、有機微粒子の融点若しくはガラス転移温度が130°C以上のものが好ましい。前記融点としては、150°C以上がより好ましい。

【0060】次に、前記微粒子のトナー中への分散と、分散によるトナーの粘弾性特性に対する効果について説明する。本発明の電子写真用カラートナーは、粒子径1.0 μm 以上の微粒子を含むトナー粒子の数が、電子写真用カラートナー中の全トナー粒子数の50%以下であることが好ましい。これは、トナー全体において、粒子径1.0 μm 以上の一次粒子の微粒子が少ないこと、及び平均粒子径1.0 μm 未満の一次粒子の凝集によって生じた1.0 μm 以上の径の二次粒子(以下、「凝集体」ということがある。)が少ないことを意味する。即ち、通常、トナー中に微粒子を分散させると凝集体を形成するため、全トナー粒子中における、粒子径1.0 μm 以上の微粒子を含むトナー粒子の数が50%以下であれば、トナー中で微粒子が均一に分散されているといえる。

【0061】前記「全トナー粒子中における、粒子径1.0 μm 以上の微粒子を含むトナー粒子の数が50%以下」であることは、トナーを透過型電子顕微鏡(TEM)又は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、無作為に抽出したトナー粒子1個を30000倍の倍率で写真撮影し、これを50回、つまりトナー粒子50個に対して行い、得られた50枚の写真から、微粒子として最大長で1.0 μm 以上の粒子を含むトナー粒子の個数を数えることにより算出できる。

【0062】前記微粒子をトナー中に均一に分散させることにより、紙の繊維の隙間に浸透していくトナーの溶融粘度特性を改善することができる。この理由は定かでないが、次のように推察している。即ち、紙の繊維の隙間はその種類によっても異なるが、一般に隙間の大きさには分布があり、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の孔径を有している。中でも、数 μm 以上のものは、隙間というよりも表面の凹凸と考えてよく、浸透現象で問題になるのは主に $1 \mu\text{m}$ 以下のものと考えられる。定着時には、熱と圧力によりトナーが押しつぶされてこの隙間を溶融したトナーが流れ、容易に隙間の奥へと入っていく。ところが、トナー粒子中に微粒子を含有していると、微粒子が抵抗となり溶融したトナーの流れを阻害して浸透を抑える。一般に、レオロジーの分野においては、高粘度流体が微粒子を含有している場合、細い管の中を上記流体が流れるとその流れは大きく乱されることが知られており、トナーの紙の細孔である隙間への浸透現象についても、同様の現象が起っているものと推察される。従って、トナーが細管内を流れる場合、管の断面に微粒子が複数存在することが好適と考えられる。

【0063】以上のような理由から、微粒子は、トナー中に均一に分散されていることが必須となる。全トナー粒子中における、粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の微粒子を含むトナー粒子の数が50%を超えると、トナーが細管を流れる際に、細管内に微粒子があまり存在せずに溶融したトナーの流れを阻害することができず、浸透防止効果が得られにくくなる。しかも、このような粗大粒子は定着性をも妨げることから、定着後の画像の平滑性が損われ、発色が十分でなく画像の鮮明性が失われる。事実、写真撮影による観察において、トナー中の $1.0 \mu\text{m}$ 以上の粒子の存在が少ないものほど、浸透現象の防止効果が高かった。

【0064】中でも、全トナー粒子中における、粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ 以上の微粒子を含むトナー粒子の数としては、40%以下がより好ましく、30%以下が最も好ましい。

【0065】トナー中に前記微粒子を均一に分散させる方法としては、該微粒子の表面をシランカップリング剤等で改質して凝集を防ぐ方法や、強力な混練機を用いて分散させる方法等が挙げられるが、前者の方法でも、 $0.1 \mu\text{m}$ オーダーの粒子の凝集を完全に防ぐことは難しく、後者の方法でも一度凝集した粒子をほぐすことは難しい。しかし、混練、冷却、粗粉碎及び再混練する一連の操作を複数回繰り返すことにより、ある程度微粒子の分散性を向上させることができる。また、界面活性剤や高分子材料よりなる分散剤を併用する方法によっても、ある程度微粒子の分散性を向上させることができる。中でも、微粒子の分散性を向上させる方法としては、微粒子を水や溶剤などで湿せた後、結着樹脂中に混練する方法（以下、「湿式分散法」ということがある。）が

好適である。前記湿式分散法としては、例えば、以下の方法がより好ましい分散方法として挙げられる。

【0066】即ち、まず微粒子をほとんど膨潤させない、あるいは溶解させない液体（例えば、水、アルコール等）を、微粒子中に滴下又は噴霧などにより添加する。その表面が液体で濡れた微粒子を、ニーダー等の加熱混練可能な混練機中で $80 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度の温度下で加熱溶融された結着樹脂に加え、前記微粒子を液体相から結着樹脂相に転移させた後、液体を除去乾燥して分散させる。この方法（以下、「フラッシング処理法」ということがある。）は、湿式分散法として好適に用いることができる。

【0067】前記フラッシング処理法は、従来より顔料を分散させる場合に用いられている方法であるが、微粒子を分散させる場合にも好適に用いることができる。また、該フラッシング処理法は、液体中に微粒子が存在し、空气中に比べて粒子間のポテンシャルを著しく小さくすることができるため、非常に僅かな外力で凝集をほぐことができ、さらに界面活性剤等を用いれば、再凝集を防止できる場合もある。同様の効果から、以下の方法も好適に用いることができる。

【0068】即ち、例えば、THF、トルエン等の溶剤中に微粒子を添加し、超音波分散機やサンドミル等で分散させる。この微粒子を含む溶剤と、結着樹脂又は予め結着樹脂を溶解させた溶液とを混合し、微粒子を含む溶剤中に結着樹脂を溶解させる。その後、得られた溶液を減圧下に置き、溶液中の溶剤を除去することにより、微粒子を結着樹脂中に分散させる。この方法（以下、「溶剤処理法」ということがある。）は、前記フラッシング処理法と同様の効果が得られるため、好適に用いることができる。

【0069】前記微粒子として、有機微粒子を用いる場合には、溶剤を使用すると該有機微粒子が膨潤や溶解を起しやすいため、前記フラッシング処理法を用いることが最適である。また、微粒子として、無機微粒子を用いる場合には、溶剤処理法を用いることが好適である。

【0070】微粒子の平均一次粒子径としては、既述のように、トナーが細管を流れる場合を考慮すると、管の断面に微粒子が複数存在することが好ましいという観点から、 $1 \sim 500 \text{nm}$ が好ましく、その上限としては、 300nm 以下がより好ましく、 200nm 以下が最も好ましい。前記平均一次粒子径が、 500nm を超えると、浸透現象の防止効果が低下すると共に、定着性を阻害して画像の平滑性を損ない鮮明な画像が得られにくくなる。また、前記微粒子の平均粒子径は小さいほど、トナーの浸透防止の効果が高くなる傾向にあるが、粒子の製造性や取扱性等の観点からは、 5nm 以上がより好ましい。

【0071】本発明の電子写真用カラートナーにおいては、該トナー中に含まれる微粒子の割合としては、微粒

子の比重を考慮し、体積分率 ϕ により表すことができる。前記体積分率 ϕ は、微粒子の平均粒子径によりその有効範囲が異なり、本発明においては、下記式(7)で表される範囲が好ましく、下記式(7-a)で表される範囲がより好ましく、下記式(7-b)で表される範囲が最も好ましい。

$$0.015D^{0.4} < \phi < 0.5 \quad \dots \text{式(7)}$$

$$0.02D^{0.4} < \phi < 0.4 \quad \dots \text{式(7-a)}$$

$$0.022D^{0.4} < \phi < 0.4 \quad \dots \text{式(7-b)}$$

〔式中、Dは、一次粒子の平均粒子径を表す。〕

【0072】前記式(7)中、体積分率 ϕ が0.015 $D^{0.4}$ 以下であると、浸透現象の防止効果を発揮しにくくなることがあり、0.5以上であると、定着温度の上昇及び定着性の悪化を生じることがある。一般に、微粒子の平均粒子径と含有量には関連があり、平均粒子径が小さいほど含有量が少なくても効果が得られる。即ち、 ϕ は、結着樹脂や微粒子の材質、及びその他の添加剤を考慮し、定着性以外のトナー特性を悪化させないように上記範囲内で適宜決定することが望ましい。

【0073】上述のような分散状態となるように、微粒子をトナー中に均一に分散させることにより、トナーの熔融特性、固体物性を変化させることができるが、以下にその内容について詳述する。トナー中に微粒子を分散性よく含有させることにより、トナーの粘弾性特性を示す動的複素弾性率の温度依存性が穏やかとなり、トナーの浸透が開始する、3000Pa程度の動的複素弾性率までには下がりにくく、かつ定着開始温度の10000Paぐらいの動的複素弾性率の時には、粘性的でつぶれやすくなり、発色と定着が容易となりカラー画像の形成に適する。

【0074】一方、微粒子を含有せずに結着樹脂の分子量を上げて、同程度の粘弾性の温度変化を得ようとする、結着樹脂としては、その分子量が約一桁大きい樹脂となり、損失正接(=損失弾性率 G'' /貯蔵弾性率 G' 、 $\tan \delta$)が小さくなりすぎて、あるいは動的複素弾性率が上がりすぎて、カラー画像の発色と定着が容易に行えなくなる。温度と粘弾性との関係は、樹脂のみの場合には、高分子鎖の緩和過程だけでほぼ一義的に決まってしまうのに対し、微粒子を含有した樹脂の場合には、緩和過程が高分子鎖だけでなく微粒子の種類や含有量、分散状態によっても変化するため、温度変化が同じであっても、樹脂のみの場合と比べ粘弾性を独立かつ柔軟に制御できる。従って、本発明の課題である、定着温度領域の拡大と低温定着性の両立、並びにトナーの普通紙中への浸透現象の防止を図ることができる。この意味より、微粒子を含有したトナーをカラートナーに適応させるに際し、粘弾性特性が非常に重要となる。

【0075】さらに、微粒子の表面は、結着樹脂を構成するポリマー分子と直接接触し、場合によっては該微粒子の表面とポリマー分子との間で相互作用を生じる。こ

の相互作用は、微粒子を含有した結着樹脂の粘弾性特性に影響を及ぼすので、微粒子の表面の組成も非常に重要となる。既述の通り、本発明の電子写真用カラートナーにおいては、その表面にアシル基を有する微粒子を用いるが、該アシル基が、結着樹脂を構成するポリマー分子との間で相互作用を強く誘起するため、微粒子添加による、結着樹脂の動的複素弾性率の温度依存性を効果的に小さくすることができ、その結果、浸透防止効果もより有効に働く。

【0076】本発明においては、既述の通り、定着温度領域の拡大と低温定着性の両立、並びに普通紙等の専用紙以外の紙を用いた場合における、トナーの紙中への浸透現象の防止を達成するには、トナーが細管内を流れる状態を考えた場合に該細管内部に微粒子が複数存在する状態が好適である点、また、純粋にカラートナーに適したレオロジ的物性の点から、電子写真用カラートナーとしては、下記粘弾性条件(1)を満たす必要がある。即ち、

【0077】トナー中に用いる、結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪み率=100%、周波数=10rad/sec)が1000Paを示す温度にて測定される、トナー粒子の動的複素弾性率 G^* (歪み率=100%、周波数=10rad/sec)を、3000~50000Pa〔粘弾性条件(1)〕とする。前記粘弾性条件(1)におけるトナー粒子の動的複素弾性率 G^* としては、5000~20000Paが好ましい。トナー粒子が、前記粘弾性条件(1)を満たすには、結着樹脂中に、既述のような良好な分散状態が得られるように微粒子を分散し、含有させることが好適である。

【0078】前記粘弾性条件(1)は、未定着画像の作成時に、紙中の繊維に落ち込んだトナーについて、定着時にどれだけ浸透を防止しうる粘弾性率を持ち得るかを示す指標である。従って、前記動的複素弾性率 G^* は、その値が高いほどトナーの紙中への浸透現象を防止することができるが、該 G^* が、50000Paを超えると、逆にトナーが紙に付着しえなくなることがあり、3000Pa未満であると、浸透現象を生ずることがある。

【0079】図1に、電子写真用カラートナーの動的複素弾性率 G^* と温度との関係を示す。図1から、前記粘弾性条件(1)を満たすトナー、即ち、微粒子が良好に分散された微粒子含有トナー(図1中の実線)は、粘弾性特性の温度依存(トナーの動的複素弾性率 G^* の降下)が温度変化に対して穏やかであり、しかもトナーの浸透が開始する3000Pa付近までは下降せず、また定着が開始される10000Pa程度の領域に動的複素弾性率 G^* が一定に維持され、粘性的でつぶれやすく、発色と定着とを容易に行え、カラー画像の形成に適することがわかる。

【0080】上記粘弾性条件(1)を満たすことによ

り、定着温度領域の拡大と低温定着性を両立させることができると共に、普通紙等の専用紙以外の紙を用いた場合における、トナーの紙中への浸透の効果的に防止することができる。その結果、高濃度で鮮明な高画質な画像を安定に形成することができる。

【0081】本発明の電子写真用カラートナーは、さらに下記粘弾性条件(2)及び(3)を満たすことが好ましい。該粘弾性条件(2)及び(3)は、既述のような

$$G^*(100\text{ rad/sec})/G^*(1\text{ rad/sec}) < 10$$

・・・式(8)

【0083】前記粘弾性条件(2)は、微粒子の分散による緩和過程が存在し、その弾性率がどれくらいの温度範囲で有効かを示す指標である。従って、該粘弾性条件(2)は、粘弾性の周波数依存性が小さいことを示しており、特異な粘弾性の緩和過程が存在することを示す。微粒子を含有しないトナーや、微粒子の分散性の悪いトナー等のように、粘弾性の緩和過程が十分でない、或いは、ほとんど無いトナーの場合は、粘弾性の周波数依存性も温度依存性も大きくなってしまふ。前記 $G^*(100\text{ rad/sec})/G^*(1\text{ rad/sec})$ の値が大きいと、微粒子の分散による緩和が有効に存在しないことを示すことから、前記値としては、7以下がより好ましく、5以下が最も好ましい。

【0084】〔粘弾性条件(3)〕さらに、結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪み率=100%、周波数=10 rad/sec)が1000 Paとなる温度にて測定される、トナーの動的粘弾性における $\tan \delta$ が1.1以上であることが好ましい。前記粘弾性条件(3)は、定着時におけるトナーのつぶれやすさを示す指標である。前記 $\tan \delta$ が1.1未満であると、画像の光沢性が損なわれ、カラーの発色が不十分となることがある。

【0085】前記粘弾性条件(1)～(3)の測定は、例えば、レオメーター(RDA2(RHIOSシステム Ver. 4.3)、レオメトリックス社製)を用いて、容易に測定することができる。

【0086】また、従来の電子写真用カラートナーでは、ガラス転移温度が60℃程度以上、かつ熔融温度 T_m が100℃以上の結着樹脂を用いなければ、既述のようなブロッキング現象やドキュメントオフセット現象を抑制することはできなかった。しかし、本発明の電子写真用カラートナーにおいては、既述の通り、表面にアシル基を有する微粒子を用いることにより、ガラス転移温度が40～60℃、かつ熔融温度 T_m が60～90℃の結着樹脂を用いても、常温からガラス転移温度付近の固体状態において、ブロッキング現象やドキュメントオフセット現象を抑制する効果を持ち、低温定着が可能となり省エネルギーで定着できる。この理由については、次のように考察している。

【0087】即ち、熱ブロッキングは、まずトナー粒子の表面近傍に存在する結着樹脂の低分子成分が拡散移動

良好な分散状態となるように、微粒子を結着樹脂中に分散させることにより達成することができる。即ち、

【0082】〔粘弾性条件(2)〕結着樹脂の動的複素弾性率 G^* (歪み率=100%、周波数=10 rad/sec)が1000 Paとなる温度にて測定される、トナーの動的複素弾性率 G^* (歪み率=10%)の周波数依存性が、下記式(8)を満たすことが好ましい。

し、トナー粒子同士を接着、トナー像と紙あるいはトナー像とを接着することから開始するものと思われるが、本発明の電子写真用カラートナーにおいては、結着樹脂中に分散された微粒子が、結着樹脂の低分子成分の拡散移動を抑制し、熱ブロッキングを防いでいると思われる。微粒子が、その周囲の溶媒分子の拡散を抑制する、或いは、束縛するという考えは、別の材料系では存在し文献にも示されており、例えば、微粒子の存在により、微粒子の水系分散体のレオロジー挙動を説明する場合に、水和層により微粒子が、実際の粒子径よりも大きくなる効果から考察されている。

【0088】本発明の電子写真用カラートナーにおいては、微粒子の表面間の距離は、10～50 nm程度と非常に近接することから、結着樹脂の多量の分子が微粒子の表面近傍にあるものとなり、これらが分子間相互作用等で粒子に束縛されるため、上述のような効果が現れると推測している。これは、表面に微少突起を存在させることにより、他の粒子表面との面接触を避け、点接触させるという手法である。しかし、500 nm以上の微粒子では、トナー粒子同士の熱ブロッキングにはあまり効果がなく、また、画像平滑性が上がらないためカラー画像には適さない。

【0089】従って、本発明の電子写真用カラートナーにおいては、該微粒子の平均一次粒子径としては、500 nm以下が好ましく、1～300 nmがより好ましく、5～200 nmが最も好ましい。前記平均一次粒子径は、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)、或いは、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、その撮像から計測することで測定することができる。

【0090】また、トナー粉体としての熱保存性を上げる観点からは、微粒子は、平均粒子径の異なる微粒子を含むことが好ましく、具体的には、平均粒子径が30～200 nm、好ましくは30～150 nmの微粒子とともに、その他の平均粒子径の微粒子を含むことが好適である。前記その他の平均粒子径の微粒子としては、その平均粒子径が30～200 nmよりも小さい微粒子の場合には、平均粒子径1～30 nm、好ましくは5～30 nmの微粒子が好ましく、その平均粒子径が30～200 nmよりも大きい微粒子の場合には、平均粒子径200～300 nmの微粒子が好ましい。

【0091】本効果を十分に引き出すためには、さらに低融点滑剤を併用することが好ましい。該低融点滑剤は、定着工程にて画像表面にしみだし、画像表面に数10nmの膜を形成する。形成された膜は、既述のような、微粒子により抑制される結着樹脂の低分子成分の拡散移動をさらにブロックする働きを持ち、結着樹脂のT_g及び熔融温度T_mよりやや温度が高くなった厳しい条件下でも、ブロッキング現象やドキュメントオフセット現象を抑制しうる。

【0092】(結着樹脂)次に、本発明の電子写真用カラートナーの使用可能な結着樹脂について説明する。前記結着樹脂の組成としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のエチレン系樹脂；ポリスチレン、 α -ポリメチルスチレン等のスチレン系樹脂；ポリメチルメタアクリレート、ポリアクリロニトリル等の(メタ)アクリル系樹脂；ポリアミド樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂及びこれらの共重合樹脂等が挙げられるが、中でも、トナーとして用いる際の帯電安定性や現像耐久性の点で、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン-(メタ)アクリル系共重合樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。また、低温定着性や画像の耐塩化ビニル付着性等の観点からは、ポリエステル樹脂がより好ましい。

【0093】前記スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂及びこれらの共重合樹脂を構成するモノマーとしては、既述の有機微粒子を構成する付加重合系単量体が好ましい。しかし、多量の架橋成分はトナーの発色性を損なう恐れがあるため、架橋成分はモル重量比で5mol%以下の使用にとどめることが好ましい。これらのモノマーを適宜組み合わせることで常法により製造することができる。

【0094】前記ポリエステル樹脂としては、非晶性ポリエステル樹脂が好ましい。該非晶性ポリエステル樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂のように、結晶による光散乱により樹脂自体が白濁してしまうことがない点で有利である。本発明において、非晶性ポリエステル樹脂とは、示差走査熱量測定装置(以下、「DSC」と略記する。)から得られた測定チャートにおいて、T_gに対応した吸熱点の他に、結晶融点に対応した吸熱ピークを示さないポリエステル樹脂を意味する。

【0095】上記のほか、前記ポリエステル樹脂に使用可能な他のモノマーとしては、前記有機微粒子を構成する重縮合系単量体が好ましく、付加重合系単量体の場合と同様に、3価以上の架橋性単量体の使用量は全単量体量の5mol%以下であることが好ましい。

【0096】前記ポリエステル樹脂は、前記モノマー成分の中から適宜組合せて、例えば、重縮合(化学同人)、高分子実験学(重縮合と重付加：共立出版)やポリエステル樹脂ハンドブック(日刊工業新聞社編)等に記載の、従来公知の方法により合成することができ、具

体的には、エステル交換法や直接重縮合法等を単独で、又は組合せて用いることができる。

【0097】前記結着樹脂には、スチレン系、アクリル系、ポリエステル系を問わず、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。該THF不溶分を含有すると、耐オフセット性は向上するが、その一方で、画像の光沢性が損なわれると共に、OHP光透過性が損なわれる。THF不溶分は、樹脂をTHFに10重量%程度の濃度で溶解させ、メンブランフィルター等で濾過し、フィルター残留分を乾燥し重量を測定することで測定することができる。

【0098】結着樹脂の前記ガラス転移温度T_gとしては、40~100℃が好ましく、45~85℃がより好ましく、50~75℃が最も好ましい。前記T_gが、40℃未満であると、トナーが熱でブロッキングしやすくなることもあり、100℃を超えると、定着温度が高くなりすぎることがある。前記T_gは、例えば、DSC-6200(セイコーインスツルメンツ社製)等により、昇温速度5℃/minの測定条件で測定が可能であり、得られたチャートのT_gに相当する吸熱点の、低温側の肩部温度をT_gとすることができる。

【0099】結着樹脂の前記熔融温度T_mとしては、60~100℃が好ましく、60~90℃がより好ましく、60~80℃が最も好ましい。前記T_mが、60℃未満であると、ブロッキング現象やドキュメントオフセット現象を起しやすくなることもあり、100℃を超えると、定着温度が高くなりすぎて、省エネルギーでの定着が困難となることがある。

【0100】前記結着樹脂の分子量としては、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン-(メタ)アクリル系樹脂の場合には、重量平均分子量(以下、「M_w」と略記する。)と数平均分子量(以下、「M_n」と略記する。)が、以下の範囲にあることが好ましい。即ち、前記M_wとしては、30000~100000が好ましく、35000~80000がより好ましい。前記M_nとしては、2000~30000が好ましく、2500~20000がより好ましい。また、ポリエステル樹脂の場合には、M_wとしては、5000~30000が好ましく、6000~20000がより好ましく、M_nとしては、2000~8000が好ましく、2500~6000がより好ましい。

【0101】M_w及びM_nが高すぎると、最低定着温度が上昇することがあり、低すぎると、定着後の画像強度が得られにくいことがある。さらに、帯電性に優る点で、前記結着樹脂は、10~50KOHmg/gの酸価を有することが好ましい。

【0102】上記分子量及び分子量分布は、それ自体公知の方法で測定することができるが、一般に、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」と略記する。)により測定できる。前記GPCの測定

は、例えば、装置としてTOYO SODA社製のHLC-802Aを用い、オープン温度40°C、カラム流量毎分1ml、サンプル注入量0.1mlの条件下で行うことができ、0.5%濃度のGPC用THF（和光純薬（株）製）をそのサンプルとして行うことができる。また、検量線の作成は、例えば、TOYO SODA社製の標準ポリスチレン試料を用いて行うことができる。本発明の後述する実施例における結着樹脂の分子量及び分子量分布は、以上のようにして測定したものである。

【0103】本発明の電子写真用カラートナーは、該トナー中に微粒子を分散性よく含有するため、ガラス転移温度 T_g 及び溶融温度 T_m の低い結着樹脂を用いた場合でも、上述のブロッキング現象やドキュメントオフセット現象を抑制でき、さらに低融点滑剤を含有すると、より効果的にブロッキング現象やドキュメントオフセット現象を抑制できる。このため、微粒子とともに低融点滑剤を含有する本発明の電子写真用カラートナーは、オイルレス条件下で定着しうるトナーとしても、良好な離型性を保持しつつ、定着時の定着温度の低温化が図れる。オイルレス条件下で定着する場合、トナーの耐ホットオフセット性のみならず、定着器への耐巻き付き性（トナー層を接着層として紙ごと巻き付く現象の回避）を確保しなければならず、ワックスによる離型効果だけでは不十分であって、トナーを構成する結着樹脂が、特定の粘弾性特性を有することが好適である。

【0104】良好な耐巻き付き性を得る結着樹脂の粘弾性特性としては、剥離変形における粘性変形によるエネルギー損失を小さく抑えることが必要であり、即ち、結着樹脂のガラス転移温度と、損失弾性率 $G'' = 1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度との間で、結着樹脂の動的粘弾性における $\tan \delta$ が極小値を有し、かつその極小値が1.2未満であることが好適である。定着器表面から剥離する際のトナーの剥離変形は、形成されたトナー像の厚みが10 μm 程度で薄いことから、実質のトナーの剥離変形速度は非常に速くなり、粘弾性の温度と時間換算則から、ガラス転移温度後半の温度付近での結着樹脂の粘弾性は、剥離変形に大きく影響する。

【0105】このような粘弾性特性を得るためには、結着樹脂としては、その重量平均分子量が、重縮合樹脂の場合は、15000～20000が好ましく、ビニル系樹脂の場合は、40000～60000が好ましく、オイルを用いた定着に適する樹脂の分子量の1.5倍以上とする必要がある。従って、必然的に定着温度が上がってしまう。しかし、既述の通り、結着樹脂のガラス転移温度及び溶融温度を下げて、ブロッキング現象やドキュメントオフセット現象に対する良好な耐性を得られるために、この場合でも低温定着が可能となる。

【0106】次に、本発明の電子写真用カラートナーを構成する着色剤、並びに微粒子、結着樹脂及び着色剤以外の他の成分について説明する。

（着色剤）前記着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤を挙げることができ、目的に応じて適宜選択することができる。前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコイルブルー、メチレンブルークロライド、銅フタロシアニン、キノリンイエロー、クロムイエロー、デュボンオイルレッド、オリエントオイルレッド、ローズベンガル、マラカイトグリーンオキサレート、ニグロシン染料、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド81:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントブルー15:1、C. I. ピグメントブルー15:3などが挙げられる。

【0107】電子写真用カラートナーにおける、前記着色剤の含有量としては、前記結着樹脂100重量部に対して、1～30重量部が好ましいが、定着後における画像表面の平滑性を損なわない範囲においてできるだけ多い方が好ましい。前記着色剤の含有量を多くすると、同濃度の画像を得る際、画像の厚みを薄くすることができ、オフセットの防止に有効な点で有利である。なお、前記着色剤の種類に応じて、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー、ブラックトナー等が得られる。

【0108】（他の成分）前記他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すればよい。例えば、低融点滑剤、帯電制御剤等の内添剤、他の無機微粒子、他の有機微粒子等の外添剤等、公知の各種添加剤が挙げられる。前記低融点滑剤は、一般に耐オフセット性を向上させる目的で用いられ、具体的には、ワックス、高級脂肪酸（例えば、ステアリン酸、モンタン酸等）、脂肪酸金属塩（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム等）、高級アルコール（例えば、ステアリルアルコール等）等が挙げられる。中でも、帯電性制御が容易である点で、ワックスが好ましい。

【0109】前記ワックスとしては、例えば、脂肪族炭化水素系ワックス（例えば、分子内に分岐構造を有する低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、テトラテトラコンタン、オクタコンタン、パラフィンワックス）、変性脂肪族炭化水素系ワックス（例えば、特開平9-134035号公報に記載されているような変性ポリエチレン系離型剤など）、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、サゾールワックス、脂肪族系ワックス（例えば、モンタン酸エステルなど）、脂肪族系ワックスの脱酸物、シリコーン樹脂、ロジン類などが挙げられ、中でも、融点が40～150°Cのものが好ましく、70～110°Cのものがより好ましい。

【0110】前記ワックスは、既述のブロッキング現象

やドキュメントオフセット現象を抑制する観点からも、その融点が100℃以下のものが好ましく、その含有量としては、電子写真用カラートナーの総重量に対して、3～10重量%が好ましく、3～7重量%がより好ましい。前記ワックスの含有量が多すぎると、カラー定着画像表面や内部のワックスがOHPの投影性を悪化させること、2成分系現像剤として用いる場合は、トナーとキャリアの摺擦によりワックスがキャリアに移行して現像剤の帯電性能が経時的に変化すること、同様に、一成分系現像剤として用いる場合には、トナーと帯電付与用のブレードの摺擦によりワックスがブレードに移行して現像剤の帯電性能が経時的に変化すること、ワックスがトナーの流動性が悪化すること等、カラー画質や信頼性を悪化させることがある。

【0111】前記他の無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられ、中でも、チタン系微粒子、シリカ微粒子が好ましく、さらには疎水化処理された微粒子がより好ましい。

【0112】前記無機微粒子は、一般に流動性を向上させる目的で使用される。前記無機微粒子の1次粒子径としては、1～1000nmが好ましく、その添加量としては、電子写真用カラートナー100重量部に対して、0.01～20重量部が好ましい。

【0113】前記他の有機微粒子は、一般にクリーニング性や転写性を向上させる目的で使用されるが、具体的には、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。また、これらの微粒子の表面をシリコン系化合物やフッ素系化合物で処理したものも好適に用いることができる。

【0114】前記帯電制御剤としては、例えば、サリチル酸金属塩、含金属アゾ化合物、ニグロシンや4級アンモニウム塩等が挙げられる。前記帯電制御剤は、一般に帯電性を向上させる目的で使用される。

【0115】本発明の電子写真用カラートナーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の製造方法の中から適宜選択して製造することができる。前記製造方法としては、例えば、混練粉碎法、混練冷凍粉碎法、液中乾燥法（特開昭63-25664号公報）、熔融トナーを不溶性液体中で剪断攪拌して微粒子化する方法、結着樹脂と着色剤を溶剤に分散させジェット噴霧により微粒子化する方法、懸濁重合法（特開平5-61239号公報）等が挙げられ、中でも、混練粉碎法が好ましい。

【0116】前記混練粉碎法は、結着樹脂と着色剤及び

他の添加剤とを、バンバリー型混練機や二軸型混練機等を用いて熔融混練し、ハンマーミルやジェット式粉碎機等で粉碎を行い、慣性力分級機等で分級を行いトナーを得るものであり、材料効率がよく安価にトナーを製造できるとともに、添加剤を比較的分散性よく内添させることができる点で優れている。この方法によれば、微粒子を凝集させることなくトナー中に分散内添することができる。

【0117】＜電子写真用現像剤＞本発明の電子写真用カラートナーは、電子写真用現像剤におけるトナーとして好適に用いることができる。本発明の電子写真用現像剤としては、少なくとも本発明の電子写真用カラートナーを含む一成分系の電子写真用現像剤であってもよいし、少なくとも本発明の電子写真用カラートナーとキャリアとを含む二成分系の電子写真用現像剤であってもよい。前記キャリアとしては、特に制限はなく公知のキャリア、例えば、樹脂被覆キャリア等が好適に挙げられる。該樹脂被覆キャリアは、芯材の表面に樹脂を被覆してなる。その芯材としては、例えば、鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉等の磁性を有する粉体等が挙げられる。また、前記樹脂としては、例えば、フッ素系樹脂、ビニル系樹脂、シリコン系樹脂などが挙げられる。

【0118】本発明の電子写真用現像剤は、目的に応じて適宜選択した添加剤等を含有していてもよい。例えば、磁性を得る目的で、鉄、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄類、ニッケル、コバルト等の強磁性を示す金属、合金又はこれらの金属を含む化合物、磁性材料、磁化可能な材料を含有していてもよい。また、本発明の電子写真用現像剤は、各種画像形成方法に好適に使用することができる。

【0119】＜画像形成方法＞本発明の画像形成方法は、電子写真用現像剤として、本発明の電子写真用現像剤を用い、その画像形成方法としては、公知の画像形成工程、例えば、潜像保持体上に潜像を形成する工程、該潜像を電子写真用現像剤を用いて現像しトナー像を形成する工程、現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程、及び被転写体上に転写されたトナー像を定着する工程、を含む方法の中から適宜選択することができる。

【0120】潜像保持体上に潜像を形成する工程においては、潜像保持体として、例えば、電子写真感光体や誘電記録体等を使用し、前記電子写真感光体の場合、該電子写真感光体に対して、コロトロン帯電器、接触帯電器等により一様に帯電した後、画像様に露光を行い、静電潜像を形成する。

【0121】潜像を電子写真用現像剤を用いて現像しトナー像を形成する工程においては、表面に現像剤層を形成させた現像ロールと接触若しくは近接させて、前記静電潜像にトナー粒子を付着させ、電子写真感光体上にトナー像を形成する。ここで、前記現像剤として、本発明の電子写真用カラートナーを含んでなる電子写真用現像

剤を用いる。

【0122】現像されたトナー像を被転写体上に転写する工程においては、形成されたトナー像は、コロトン帯電器等を利用して紙等の被転写体上に転写する。最終的に被転写体上にトナー画像を転写するに当っては、まず、中間転写体上に転写し、中間転写体上に転写されたトナー像をさらに被転写体上に転写してもよい。前記中間転写体としては、ローラ状のものでもよいし、ベルト状のものでもよい。また、転写と定着は同時に行ってもよい。

【0123】被転写体上に転写されたトナー像を定着する工程においては、トナー画像が転写された被転写体を定着器に通し、加熱、加圧若しくは加熱加圧しながら定着し、画像を形成する。

【0124】本発明の画像形成方法においては、トナー像の定着に用いる定着装置として、加熱接触型定着装置を用いる。前記加熱接触型定着装置としては、例えば、芯金上にゴム弾性層を有し、必要に応じて定着部材表面層を備えた加熱ローラと、芯金上にゴム弾性層を有し、必要に応じて定着部材表面層を備えた加圧ローラと、からなる熱ローラ定着装置や、上記のローラとローラとの組合わせを、ローラとベルトとの組合わせ、又はベルトとベルトとの組合わせに代えた、熱ベルト定着装置等が挙げられる。

【0125】本発明の画像形成方法には、公知の離型剤塗布手段を具備してなる定着装置を使用することもでき、離型剤塗布手段の無い、いわゆるオイルレス定着装置も使用することができる。前記離型剤塗布手段を具備してなる定着装置を使用する場合、離型剤供給量としては適宜選択すればよいが、 2 mg/A4 以下であることが好適である。

【0126】前記加熱接触型定着装置におけるゴム弾性層には、シリコンゴムやフッ素ゴム等の耐熱性ゴムが用いられ、その厚さとしては、 $0.1\sim 3\text{ mm}$ が好ましく、ゴム硬度としては、 60 mm 以下が好ましい。定着部材であるローラに前記ゴム弾性層を設けることにより、被転写体上のトナー画像の凹凸に追従して前記定着部材が変形し、定着後における画像表面の平滑性を向上させることができる。前記ゴム弾性層の厚みが厚すぎると、定着部材の熱容量が大きくなり、前記定着部材を熱するのに長時間を要するうえ、その消費エネルギーも増大してしまうことがあり、厚みが薄すぎると、前記定着部材の変形がトナー画像の凹凸に追従できなくなり、溶融ムラが発生したり、ゴム弾性層に剥離に有効な歪みが得られないことがある。

【0127】前記定着部材表面層には、シリコンゴム、フッ素ゴム、フッ素樹脂が用いられる。中でも、耐摩耗性の点でフッ素樹脂が優れている。前記フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエー

テルの共重合体 (PFA) 等の多量にフッ素を含有する樹脂が好適である。

【0128】前記定着部材の基材 (コア) として、耐熱性に優れ、変形に対する強度が強く、熱伝導性に優れた材質のものの選択され、ロール型の定着装置の場合には、例えば、アルミ、鉄、銅等が選択され、ベルト型の定着装置の場合には、例えば、ポリイミドフィルム、ステンレス製ベルト等が選択される。

【0129】前記ローラ等の定着部材に備えられる、ゴム弾性層及び表面層は、目的に応じて各種の添加剤等を含有していてもよく、例えば、磨耗性向上、抵抗値制御等の目的で、カーボンブラックや金属酸化物、SiC等のセラミックス粒子等を含有してもよい。前記定着部材には、更なる離型性向上と耐摩耗性向上の目的で、シリコンオイル等の離型剤を塗布することもできる。前記離型剤としては、特に制限はなく、例えば、ジメチルシリコンオイル、フッ素オイル、フルオロシリコンオイル等の耐熱性オイルや、アミノ変性シリコンオイル等の変性オイル等の液体離型剤が挙げられる。

【0130】前記被転写体 (記録材) としては、例えば、電子写真方式の複写機、プリンター等に使用される普通紙及びOHPシート等が挙げられ、浸透防止の効果をより発揮しうる観点から、特に表面平滑度が80秒以下のものが好適である。前記表面平滑度は、JIS P 8119に従って測定される値である。定着後における画像表面の平滑性をさらに向上させたい場合には、表面ができるだけ平滑であるものを用いればよく、例えば、普通紙の表面を樹脂等でコーティングしたコート紙、印刷用のアート紙等が挙げられる。

【0131】＜画像形成装置＞本発明の画像形成方法に使用可能な画像形成装置の具体的な構成態様としては、特に限定されるものではなく、公知の構成態様のものの中から適宜選択できる。例えば、下記第一～第三の態様に示す態様で構成された画像形成装置 (図2～4) であってもよく、以下、各態様について説明する。

【0132】(第一の態様) 前記第一の態様は、例えば、図2に示すように構成され、感光体上に形成されたトナー像が直接被転写体上に転写形成される態様の画像形成装置である。図2は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の一例を示す概略構成図である。即ち、感光体11を備え、感光体11の周囲に、クリーナー12、帯電器13、露光装置14、シアン・マゼンタ・イエロー・ブラックの各色の電子写真用現像剤を搭載した現像器15a、15b、15c及び15d、転写用ロール17がこの順序で配置されている。感光体11は、図中の矢印の方向に回転する。転写用ロール17の内側には、感光体11に対向するように転写帯電器16が設けられている。また、転写用ロール17の周囲には、剥離爪18が設けられている。さらに、転写用ロール17の回転進行方向には、該転写用ロール17によ

り被転写体 21 に転写されたトナー像 10 を定着する、加熱ローラ 19 と加圧ローラ 20 からなる一対の熱ロール定着機が備えられている。

【0133】本態様の画像形成装置では、以下のように画像形成される。即ち、帯電器 13 により帯電させた感光体 11 を露光装置 14 により露光して感光体 11 上に潜像を形成する。この感光体 11 上の潜像は、矢印の方向に回転しながら現像機 15 a、15 b、15 c、15 d により順次現像され、トナー像 10 を形成する。一方、転写ロール 17 は図中の矢印方向に感光体 11 と同期して回転し、現像されたトナー像 10 は、転写帯電器 16 によりトナーの摩擦電荷と逆極性のバイアス電荷が印加されて被転写体 21 上に転写される。転写後、被転写体 21 は、転写ロール 17 の回転に伴い、剥離爪 18 により転写ロール 17 から剥がされる。剥離爪 18 により剥離された被転写体 21 上のトナー像 10 は、被転写体 21 を加熱ローラ 19 と加圧ローラ 20 との間を通過させることにより被転写体 21 上に定着され、画像が形成される。尚、感光体 11 上のトナー像 10 を被転写体 21 に転写した後、感光体 11 上に残存したトナー像 10 は、クリーナー 12 によって除去される。

【0134】(第二の態様) 前記第二の態様は、例えば、図 3 に示すように構成され、感光体上に形成されたトナー像を一旦中間転写体上に転写させた後、被転写体上に再度転写して画像形成する画像形成装置である。図 3 は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の一例を示す概略構成図である。即ち、前記図 2 に示す画像形成装置の帯電転写器 16、転写用ロール 17 及び剥離爪 18 に代えて、ロール状の中間転写体 22 と、該中間転写体 22 の周囲に転写帯電器 23 を備えた以外、図 2 と同様の構成を有する画像形成装置である。

【0135】本態様の画像形成装置では、以下のように画像形成される。即ち、帯電器 13 により帯電させた感光体 11 を露光装置 14 により露光して感光体 11 上に潜像を形成する。この感光体 11 上の潜像は、矢印の方向に回転しながら現像機 15 a、15 b、15 c、15 d により順次現像され、トナー像 10 を形成する。一方、転写ロール 17 は図中の矢印方向に感光体 11 と同期して回転し、現像されたトナー像 10 は、ロール状の中間転写体 22 上に転写される。その後、ロール状の中間転写体 22 上に転写されたトナー像 10 は、転写帯電器 23 によりトナーの摩擦電荷と逆極性のバイアス電荷が印加されて被転写体 21 上に転写される。被転写体 21 は、転写ロール 17 の回転と同速度で加熱ローラ 19 と加圧ローラ 20 よりなる熱ロール定着機の方向に搬送される。被転写体 21 上のトナー像 10 は、被転写体 21 を加熱ローラ 19 と加圧ローラ 20 との間を通過させることにより被転写体 21 上に定着され、画像が形成される。尚、感光体 11 上のトナー像 10 を被転写体 21 に転写した後、感光体 11 上に残存したトナー像 10

は、クリーナー 12 によって除去される。

【0136】(第三の態様) 前記第三の態様は、例えば、図 4 に示すように構成され、シアン・マゼンタ・イエロー・ブラックの 4 個の感光体上に形成された各トナー像を、ベルト状の中間転写体上の同位置に転写させた後、該 4 色が転写された画像を被転写体上に再転写する態様の、タンデム構造型の画像形成装置である。図 4 は、本発明の画像形成方法に好適に用いられる画像形成装置の一例を示す概略構成図である。即ち、感光体 31 を備え、感光体 31 の周囲には、クリーナー 32、帯電器 33、露光装置 34、現像器 35 及び転写帯電器 36 がこの順序で配置された現像ユニット 37 a、37 b、37 c、37 d が直列に配置されている。現像ユニット 37 a、37 b、37 c、37 d を構成する各現像器 35 は、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各色の現像剤が搭載されている。現像ユニット 37 a、37 b、37 c、37 d を構成する感光体 31 と転写帯電器 36 の間には、ベルト状の中間転写体 38 が配置されている。ベルト状の中間転写体 38 は、発熱体 39 が内蔵されてなる加熱支軸ローラ 40 と支軸ローラ 41 とで張架されている。加熱支軸ローラ 40 は、ベルト状の中間転写体 38 を介して加圧ローラ 42 で圧接されている。

【0137】本態様の画像形成装置では、以下のように画像形成される。即ち、帯電器 33 により帯電させた感光体 31 を露光装置 34 により露光して感光体 31 上に潜像を形成する。この感光体 31 上の潜像は、現像機 35 にて現像されトナー像 10 を形成する。現像されたトナー像 10 は、転写帯電器 36 によりトナーの摩擦電荷と逆極性のバイアス電荷が印加されてベルト状の中間転写体 38 上に転写される。感光体 31 上のトナー像 10 をベルト状の中間転写体 38 上に転写した後、感光体 31 上に残存したトナー像 10 は、クリーナー 32 によって除去される。この一連の操作を、現像ユニット 37 a、37 b、37 c、37 d の順に順次行い、矢印の方向に搬送されるベルト状の中間転写体 38 上の同位置に順次重ねて転写される。加熱支軸ローラ 40 は、現像ユニット 37 a、37 b、37 c、37 d により転写された中間転写体 38 上のトナー像 10 が、加熱支軸ローラ 40 の方向に進むように回転している。ベルト状の中間転写体 38 上のトナー像 10 は、加熱支軸ローラ 40 が近づくにつれ徐々に加熱され、加熱支軸ローラ 40 の位置に達した時点で熔融する。ベルト状の中間転写体 38 上の熔融したトナー像 10 を、加熱支軸ローラ 40 とベルト状の中間転写体 38 を介して圧接されている加圧ローラ 42 との間を通過させる際、被転写体 43 を挿入し、被転写体 43 上にトナー像 10 を転写すると同時に定着させ、画像を形成する。

【0138】本態様のように、ベルト型の中間転写体を用い、転写と定着とを同時に行う装置のような、トナーを被転写体上に転写する熱転写方法においても、本発明

の電子写真用カラートナーは好適に使用できる。これは、低い圧力で加熱時間が長かつ搬送が行われる熱転写方法において、本発明のトナーが変形に対して降伏値を持ち、画像のズレを防ぐためである。

【0139】

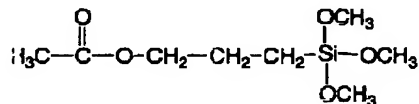
【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

<表面にアシル基を有する微粒子の製造>

(アシル基を有する無機微粒子S-a1の合成) 複数の攪拌翼を有する攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管を備えた反応容器中に、溶媒としての2-プロパノール4000ml中に合成シリカ粉末A130(日本アエロジル(株)製、平均粒子径=16nm)300部を加えてスラリー状に調製した微粒子分散液と、アシル基を導入した反応性基を有する化合物として、下記に示すアセトキシプロピルトリメトキシシラン(Gerest社製)85.9部(0.38mol)とを投入し、混合溶液を得た。反応容器内を乾燥窒素ガスで置換した後、混合溶液を窒素ガス気流下攪拌しながら約80℃まで昇温し、昇温後触媒として0.1規定塩酸を50ml滴下し、さらに約6時間攪拌反応させた。攪拌反応の後、混合溶液を取り出し、遠心分離によって処理した微粒子を分離し、イオン交換水と混合して攪拌し、再度遠心分離する操作によって洗浄を5回繰り返した。最終的に凍結乾燥して水分を除去し、その表面にアシル基を有する無機微粒子S-a1を得た。

【0140】

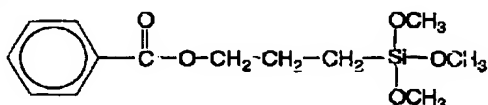
【化6】



【0141】(アシル基を有する無機微粒子S-a2の合成) 前記アシル基を有する無機微粒子S-a1の合成で用いた、アシル基を導入した反応性基を有する化合物を、下記に示すベンゾイルオキシプロピルトリメトキシシラン(Gerest社製)108.1部(0.38mol)に代えたこと以外、前記無機微粒子S-a1の場合と同様にして、アシル基を有する無機微粒子S-a2を得た。

【0142】

【化7】



【0143】(アシル基を有する有機微粒子P-aの合成) 複数の攪拌翼を有する攪拌機、還流冷却器、温度

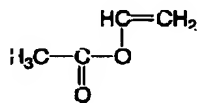
計、窒素導入管を備えた反応容器中に、イオン交換水920部を入れ、該反応容器内を十分に窒素置換した。その後、前記反応容器中に、アシル基を含有するモノマーとして下記に示す酢酸ビニル25部と、その他のモノマーとしてスチレン60部及びジビニルベンゼン20部の混合物と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16部と、過硫酸ナトリウム1.5部とを加えて十分に攪拌し、混合溶液を得た。

【0144】得られた混合溶液を毎分250回転程度の速度で攪拌しながら、約80℃で約5時間攪拌反応させた。攪拌反応後、混合溶液を冷却し、孔径8μm、2μm、1μm、0.8μm、0.6μm、0.45μm、0.2μm、0.1μmのフィルターを順次用いて吸引ろ過して粗粉を除去した。次に、そのろ過液を、セラミックフィルターを具備した限外ろ過装置(日本ガイシ(株)製)を用いて、約50リットルのイオン交換水で限外ろ過して、最終的に固形分濃度を25%に調節して、アシル基を有する有機微粒子P-aの水分散液を得た。

【0145】アシル基を有する有機微粒子P-aはほぼ球形粒子であり、その平均粒子径は約0.068μmであった。尚、前記平均粒子径は、分散液の一部を凍結乾燥して得られた乾燥粒子を透過電子顕微鏡(TEM)により観察・写真撮影して、写真から任意の500個の粒子径を測定し、該測定値から算出した平均値である。

【0146】

【化8】

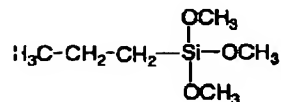


【0147】<表面にアシル基を有しない微粒子の製造>

(無機微粒子S-pの合成) 前記アシル基を有する無機微粒子の合成で用いた、アシル基を導入した反応性基を有する化合物を、n-プロピル基を導入した反応性基を有する化合物、即ち、下記に示すn-プロピルトリメトキシシラン(Gerest社製)62.4部(0.38mol)に代えたこと以外、前記アシル基を有する無機微粒子の場合と同様にして、その表面にn-プロピル基を有する無機微粒子S-pを得た。

【0148】

【化9】



【0149】(有機微粒子P-sの合成) 前記アシル基を有する有機微粒子P-aの合成で用いた全ての化合物に代えて、モノマーとしてスチレン80部及びジビニル

ベンゼン20部の混合物と、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム16部と、過硫酸ナトリウム1.5部と、を用い、さらに反応温度を70℃、反応時間を5時間としたこと以外、前記アシル基を有する有機微粒子P-aの場合と同様にして、有機微粒子P-sの水分散液を得た。得られた有機微粒子P-sはほぼ球形粒子であり、前記有機微粒子P-aの場合と同様にして測定した平均粒子径は、約0.067 μ mであった。

【0150】＜結着樹脂の合成＞

(ポリエステル樹脂PES-aの合成) 攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、テレフタル酸を99.7部(0.60mol)と、イソフタル酸を66.5部(0.39mol)と、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物を211.3部(0.65mol)と、エチレングリコールを24.2部(0.39mol)と、さらに触媒として、ジブチルスズオキシドを2.0部(0.008mol)とを投入し、混合溶液を得た。反応容器内を乾燥窒素ガスで置換した後、得られた混合溶液を窒素ガス気流下約200℃で約5時間攪拌反応させ、さらに温度を約240℃に昇温して約3時間攪拌反応させた。攪拌反応後、反応容器内を10.0mmHgまで減圧し、減圧下で約0.2時間攪拌反応させて、無色透明な非晶性のポリエステル樹脂PES-aを得た。PES-aの各物性は、下記表1に示す通りである。

【0151】(ポリエステル樹脂PES-bの合成) 攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、テレフタル酸を99.7部(0.60mol)と、イソフタル酸を66.5部(0.39mol)と、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物を146.3部(0.45mol)と、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールを19.83部(0.15mol)と、エチレングリコールを27.9部(0.45mol)と、さらに触媒としてジブチルスズオキシドを2.2部(0.009mol)とを投入し、混合溶液を得た。反応容器内を乾燥窒素ガスで置換した後、混合溶液を窒素ガス気流下約190℃で約6時間攪拌反応させ、さらに温度を約240℃に昇温して約3時間攪拌反応させた。攪拌反応後、反応容器内を10.0mmHgまで減圧し、減圧下で約0.2時間攪拌反応させて、無色透明な非晶性のポリエステル樹脂PES-bを得た。PES-bの各物性は、下記表1に示す通りである。

【0152】(ポリエステル樹脂PES-cの合成) 攪拌機、温度計、冷却管、窒素ガス導入管を備えた反応容器中に、テレフタル酸を99.7部(0.60mol)と、イソフタル酸を66.5部(0.39mol)と、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物を146.3部(0.45mol)と、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物を237.7部(0.69mol)と、2,2-ジエチル-1,3-プロパン

ジオールを19.83部(0.15mol)と、さらに触媒としてチタン(IV)テトラブトキサイドモノマーを2.0部(0.006mol)とを投入し、混合溶液を得た。反応容器内を乾燥窒素ガスで置換した後、混合溶液を窒素ガス気流下約180℃で約5時間攪拌反応させ、さらに温度を約200℃に昇温して約1時間攪拌反応させた。攪拌反応後、窒素ガス気流下で混合溶液を120℃まで低下させ、酢酸エチルとn-ヘキサンとを展開溶媒としたシリカ薄層クロマトグラフィー(以下、「TLC」ということがある。)を用いて、未反応のビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物が残留していないことを確認した。

【0153】その後、混合溶液にエチレングリコール124.0部(2.00mol)と、触媒としてチタン(IV)テトラブトキサイドモノマーを1.0部(0.003mol)とを加え、この混合溶液を窒素ガス気流下約180℃で約3時間攪拌反応させ、さらに温度を約200℃に昇温して約1時間攪拌反応させた。攪拌反応後、窒素ガス気流下で混合溶液を120℃まで低下させ、酢酸エチルとn-ヘキサンとを展開溶媒としたTLCを用いて、未反応の酸成分が残留していないことを確認した。

【0154】最後に、反応容器内を0.8mmHgまで減圧し、混合溶液から余剰モノマーを除去しながら、10℃/5minの昇温速度で240℃まで昇温し、約2.5時間攪拌反応させて、淡黄色透明な非晶性のポリエステル樹脂PES-cを得た。PES-cの各物性は、下記表1に示す通りである。

【0155】(ポリエステル樹脂PES-dの合成) 前記ポリエステル樹脂PES-aで用いた化合物に代えて、テレフタル酸108.0部(0.65mol)と、ドデセニルコハク酸無水物71.9部(0.27mol)と、トリメリット酸無水物15.4部(0.08mol)と、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物97.5部(0.30mol)と、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物97.5部(0.30mol)と、エチレングリコールを1.86部(0.03mol)と、さらに触媒としてジブチルスズオキシド2.0部(0.008mol)を用い、さらに反応温度を190℃、反応時間を6時間としたこと以外、前記ポリエステル樹脂PES-aの場合と同様にして、淡黄色透明な非晶性のポリエステル樹脂PES-dを得た。PES-dの各物性は、下記表1に示す通りである。

【0156】(ポリエステル樹脂PES-eの合成) 上記より得られたポリエステル樹脂PES-b70部と、ポリエステル樹脂PES-c30部と、をバンバリー混練機で熔融混練し、ポリエステル樹脂PES-eを得た。PES-eの各物性は、下記表1に示す通りである。

【0157】(スチレン-アクリル共重合樹脂STA-fの合成) 容器内を乾燥窒素ガスで置換した反応容器中に、溶媒として、十分に水分を除去したTHFを780部と、モノマーとして、スチレンを277.7部(2.67mol)と、n-ブチルアクリレート73.0部(0.57mol)と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.8部(0.023mol)とを加えて混合し、該混合溶液を約60℃に昇温し約60時間撹拌反応

させた。反応終了後、混合溶液を、約7000部のメタノール中に撹拌しながらゆっくりと滴下し、沈殿物を得た。この沈殿物を濾過した後、約40℃で真空乾燥して無色透明な非晶性のスチレン-アクリル共重合樹脂STA-fを得た。STA-fの各物性は、下記表1に示す通りである。

【0158】

【表1】

樹脂	M_n ($\times 1000$)	M_w ($\times 1000$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$\tan \delta$ (min)を 示す温度($^{\circ}\text{C}$)	$\tan \delta$ (min)	$G'' \sim 10^4 \text{Pa}\cdot\text{sec}$ と なる温度($^{\circ}\text{C}$)
PES-a	9.5	4.6	67.1	70.5	1.49	97.5
PES-b	8.5	3.5	50.5	60.0	1.65	75.2
PES-c	30.0	15.0	60.0	75.0	0.6	135.5
PES-d	37.5	5.5	65.0	78.0	1.25	115.0
PES-e	18.0	5.2	54	64.0	1.00	100.0
STA-f	18.5	9.0	50.7	63.0	1.35	80.0

$\tan \delta$ (min): 樹脂の粘弾性における $\tan \delta$ の最小値

G'' : 樹脂の損失弾性率 G''

【0159】<分散のための前処理となる樹脂分散体の製造>

(メルトフラッシング処理した微粒子の樹脂分散体の製造) 結着樹脂70部と、有機微粒子の水分散液120部とを容積3リットルの加圧ニーダーで溶融・混練し、水分を除去して、微粒子含有量30%の、メルトフラッシング処理された微粒子の樹脂分散体を得た。メルトフラッシング処理の手順は、以下の通りである。

【0160】まず、ニーダーに、結着樹脂50部と有機微粒子の水分散液50部とを加え、ローターを毎分30回転させて、徐々に昇温して105℃に加熱した。105℃で約45分間溶融混練し水分を除去した。次に、ニーダー温度を90℃に下げた後、さらに結着樹脂10部と有機微粒子の水分散液40部とを加え、再度徐々に105℃まで加熱し、約30分間溶融混練した。さらに、結着樹脂10部と有機微粒子の水分散液40部とを、同様の操作で加え溶融・混練した。更に、120℃で約10分間溶融・混練した。冷却後、ニーダーから取り出し、数ミリ程度まで粗粉碎した後、バンバリー型混練機を用いて毎分120回転で約10分間溶融混練して、メルトフラッシング処理された微粒子の樹脂分散体を得た。この微粒子の樹脂分散体を、一辺が約0.5cmの大きさに砕き、その破面の一つを常法に従って走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、樹脂中で粒子が非常に均一に分散されており、微粒子の凝集体は観察されなかった。

【0161】実施例及び比較例で用いた、結着樹脂と有機微粒子の水分散液との組み合わせは、トナーの組成として下記表2及び3に示す。尚、表2及び3中、メルトフラッシング処理を「MFB」と示す。

【0162】(樹脂コート処理された微粒子の樹脂分散

体の製造) 結着樹脂1000gをTHF20000mlに溶解させて、樹脂溶液を得た。前記樹脂溶液に、無機微粒子を投入し分散させ、1時間撹拌した。撹拌後、減圧下45℃でTHFを蒸発させ、結着樹脂でコートされた無機微粒子の乾固物を得た。この乾固物をミルで解砕し、樹脂コート処理された微粒子の樹脂分散体を得た。実施例及び比較例で用いた、結着樹脂と無機微粒子との組み合わせは、トナーの組成として表2及び3に示す。尚、表2及び3中、樹脂コート処理を「PCS」と示す。

【0163】(ダイレクトブレンド処理した微粒子の樹脂分散体の製造) 結着樹脂と、乾燥して水分を除去した後、ミルで解砕した無機若しくは有機微粒子とを、その重量比を樹脂:微粒子=7:3とし、小型2軸押し出し機(東洋精機製作所(株)製)を用いて、90~150℃の温度で1回加熱溶融・混練し、ダイレクトブレンド処理された微粒子の樹脂分散体を得た。実施例及び比較例で用いた、結着樹脂と有機微粒子の水分散液との組み合わせは、トナーの組成として表2及び3に示す。尚、表2及び3中、ダイレクトブレンド処理を「DB」と示す。

【0164】(実施例1~10)表2に示す組成に従い、結着樹脂と、微粒子の樹脂分散体と、フラッシング処理されたシアン顔料(シアニンプール4933M, 大日精化工業(株)製)の樹脂分散体(顔料分30重量%)と、必要に応じてワックスとを、BR型バンバリー型混練機(神戸製鋼社製)を用いて、毎分120回転で約15分間溶融・混練した。該混練物を、圧延ロールにより厚さ1cm程度の板状に成形し、フィッツミル型粉砕機で数ミリ程度まで粗粉碎、IDS型粉砕機で微粉碎、及びエルボー型分級機で順次分級を行い、顔料含有

量4%、体積平均粒径 $d^{50}=6.9\mu\text{m}$ で、トナー中の微粒子含有量を表2に示す通りとしたシアントナーを調製した。尚、得られたシアントナーの体積平均粒径 d^{50} は、コールターカウンターTA-II型（コールター社製）で測定した。ここで、体積平均粒径 d^{50} とは、コールターカウンターの大粒子側から積算した累計体積の50%を占める体積平均粒子径（ d^{50} ）を指す。これに、ヘンシェルミキサーを用いて、疎水性シリカ粉末R972（日本アエロジル（株）製）を3%外添混合し、シアン色の本発明の電子写真用カラートナー（1）～（10）を得た。

【0165】（比較例1、6～9）実施例で用いた、微粒子の樹脂分散体を用いなかったこと以外、表3に示す組成に従い、実施例1等と同様にしてシアン色の電子写真用カラートナー（11）及び（16）～（19）を得た。

【0166】（比較例2～5）表3に示す組成に従い、実施例1と同様にしてシアン色の電子写真用カラートナー（12）～（15）を得た。

【0167】＜評価1＞得られた本発明の電子写真用カラートナー（1）～（10）、及び電子写真用カラートナー（11）～（19）について、それぞれ微粒子の分散状態、トナーの粘弾性特性を評価した。評価方法は以下の通りである。結果を下記表4～6に示す。

【0168】（微粒子の分散状態）得られた電子写真用カラートナーごとに、二液型エポキシ系包埋剤中に包埋し液体窒素で冷却した後、ダイヤモンドナイフを装着したマイクロームで厚さ約 $80\mu\text{m}$ の超薄切片を作製し、走査型電子顕微鏡（FE-SEM）で観察し、写真撮影した。写真撮影は、無作為に抽出したトナー50個に対して30000倍の倍率で行った。その写真から最大長で $1.0\mu\text{m}$ 以上の凝集体を含有したトナーの個数を数え、下記基準に従って微粒子の分散状態を評価した。

〔評価基準〕

◎： 極めて良好な分散状態であった。

○： 良好な分散状態であった。

×： 十分に分散されていなかった。

尚、表4及び5中には、トナー粒子50個中に存在する、粒子径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の凝集体を含有するトナー粒子の個数も示す。

【0169】（トナーの粘弾性特性の測定）電子写真用カラートナーの粘弾性特性は、以下のようにして測定した。即ち、測定装置として、レオメーター（RDA2（RHIOSシステムVer. 4.3）、レオメトリックス社製）を用い、また、測定用プレートは、頂角 0.1rad 、直径 25mm のコーン&プレートを用いた。まず、トナー約 0.5g を、 140°C に加熱したホットプレート上で、スパチュラ等を用いて溶融させ、直径約 25mm に成型し測定用サンプルを準備した。この操作は90秒から120秒程度で行った。次に、レオメー

ターをレオロジー測定可能な温度で安定させ、さらに測定温度よりも 20°C 高い温度に設定した1分後に、得られた測定用サンプルをプレートの中央付近に乗せて、スパチュラ等で下側のプレートに押し付けるように押しつけた。次いで、レオメーターの設定温度を測定温度に変えて、プレートと測定用サンプルの間に空気が入らないように注意しながら、上部のコーンプレートを徐々に下げて測定用サンプルに圧力を加えながら、プレートギャップを 0.05mm にしてプレートからはみ出した測定用サンプルを取り除き、プレートと測定用サンプルの壁面に段差ができないように調整した。最後に温度を安定させるために測定用サンプルを15分間放置した。この一連の操作は、セッティング開始から温度が安定するまで40分以内で行う必要がある。温度が安定した後、以下の測定1と測定2をこの順で連続して行った。

【0170】（測定1）電子写真用カラートナーの動的複素弾性率 G^* （歪み率=100%、周波数=10rad/sec）の測定。測定周波数を10rad/secに固定し、歪み率を1.0～100.0%に変化させ、測定点数10（1桁間の測定点数は5）で歪み率依存性を測定し、各電子写真用カラートナーの動的複素弾性率 G^* （歪み率=100%、周波数=10rad/sec）を求めた。

【0171】（測定2）電子写真用カラートナーの動的複素弾性率 G^* （歪み率=10%）の周波数依存性（ $G^*(100\text{rad/sec})/G^*(1\text{rad/sec})$ ）の測定。測定歪み率を10%に固定し、周波数を $0.1\sim 400\text{rad/sec}$ に変化させ、測定点数20（1桁間の測定点数は5）で周波数依存性を測定し、各電子写真用カラートナーの動的複素弾性率 G^* （歪み率=10%）の周波数依存性（ $G^*(100\text{rad/sec})/G^*(1\text{rad/sec})$ ）を求めた。表4～6中、周波数依存性（ $G^*(100\text{rad/sec})/G^*(1\text{rad/sec})$ ）は、「 $G^*(100)/G^*(1)$ 」と示す。

【0172】前記測定1及び2は、各電子写真用カラートナーにおいて用いた結着樹脂の動的複素弾性率 G^* （歪み率=100%、周波数=10rad/sec）が、 1000Pa となる温度にて行った。また、この温度は、各電子写真用カラートナーで用いた結着樹脂を用い、前記測定1の温度を変えて測定し決定した。また、結着樹脂の動的複素弾性率 G^* （歪み率=100%、周波数=10rad/sec）が、 1000Pa となる温度にて測定される $\tan\delta$ も表4～6に示す。

【0173】＜評価2＞得られた本発明の電子写真用カラートナー（1）～（8）及び電子写真用カラートナー（11）～（17）を用い、その各々について画像出力（画像出力1）、微小オイル供給定着（定着方法1）を行い、定着画像を形成し、定着特性、光沢度、発色性、ホットオフセット、微小オイル供給定着の剥離性、トナーの熱保存性、画像の熱保存性の評価を行った。各評価

方法について以下に示す。評価結果は、以下の表4及び5に示す。

【0174】(画像出力1)電子写真用カラートナー8部とキャリア100部とを混合して、電子写真用現像剤(1)～(8)及び(11)～(17)を調製した。前記キャリアは、樹脂被覆型のキャリアであり、アミノ基含有ビニルポリマーとフッ化アルキル基含有ビニルポリマーの混合体をフェライトコアに被覆したキャリアを用いた。尚、前記電子写真用現像剤(1)～(8)においては、それぞれ番号が対応するように、上記より得た本発明の電子写真用カラートナー(1)～(8)を用い、また、電子写真用現像剤(11)～(17)においても、同様に上記より得た電子写真用カラートナー(11)～(17)を用いた。

【0175】調製した電子写真用現像剤の各々について、定着器を取り外したカラー複写機「A color 935」(富士ゼロックス(株)製)の現像器にセットし、未定着画像を出力した。出力画像は、50mm×50mmの大きさのベタ画像で、画像トナー量は、1cm²当たり0.65mgとした。また、用紙は、「L紙」(富士ゼロックスオフィスサプライ(株)製)を用いた。「L紙」は、従来より白黒複写機で数多く使用されているものである。

【0176】(定着方法1)定着は、カラー複写機「A color 935」(富士ゼロックス(株)製)から取り外した定着器を、定着器のロール温度を可変できるように改造して使用した。定着器の用紙搬送速度は、毎秒160mmとした。前記定着器には、A color用フューザーオイル(シリコンオイル)を塗布してオフセットが発生しないように留意した。オイルの塗布は、ヒートロールにオイル含浸ロールを取り付けることにより行い、ブレードによって塗布量を制御した。その塗布量は、A4紙1枚当たり2.0mg(5.1×10⁻³mg/cm²)とした。該シリコンオイル塗布量の測定は、定着器に白紙を通紙し、そのオイルの付着した白紙をソックスレー抽出器で、溶媒としてヘキサンを用いてオイルを抽出し、原子吸光分析装置にてオイル量を定量した。上記定着器を用いて、各電子写真用カラートナーよりなる未定着画像を、定着器の温度を120℃～200℃まで5℃ずつ適宜変化させて定着し、定着画像を得た。

【0177】(定着画像の評価)上記より得た15種の定着画像を目視により評価し、トナーが十分に溶けていないことに伴う画像劣化(以下、「濃度ムラ」と称する。)の消失温度と、浸透現象に伴う画質劣化(以下、「浸透ムラ」と称する。)の発生温度を決定した。画質上、濃度ムラは、文字通り濃度のムラとして観測され、極低温から発生し定着温度を上昇させるにつれて消失する。一方、浸透ムラは、ベタ画像中に白く光る斑点のように観測され、定着温度を上昇させるにつれて発生し悪

化する。比較例1の電子写真用カラートナー(11)を用いた画像において、濃度ムラの消失温度、及び浸透ムラの発生温度に対応する各画像を基準画像とし、その他の各電子写真用カラートナーによる定着画像と比較して、基準画像と同様に濃度ムラが消失、又は浸透ムラが発生した温度をそれぞれ決定した。

【0178】濃度ムラが消失した最低の温度が最低定着温度を示し、浸透ムラが発生した温度が、しみ込み開始温度を示す。また、しみ込みラチチュードは、しみ込み開始温度から最低定着温度までの温度範囲(t)であり、即ち、浸透現象が発生していない画像が得られる温度範囲である。しみ込みラチチュードの評価は、以下の基準に従って行った。

〔評価基準〕

○: 25℃≤t

△: 15℃<t<25℃

×: t≤15℃

【0179】(光沢度の評価)最低定着温度での定着画像の光沢度(グロス値)を、グロスメーター(GM-26D、村上色彩技術研究所(株)製)を用い、画像への入射光角度を75度とする条件で測定した。

【0180】(発色性の評価)発色性は、以下の基準に従い評価した。

〔評価基準〕

○: グロス値が15以上であり、発色性に問題はなかった。

×: グロス値が15未満であり、濃度不足が顕著に認められた。

【0181】(微小オイル供給定着の剥離性の評価)前記画像出力1、定着方法1において、大きさ50mm×270mm、画像トナー量1cm²当たり2.0mgの出力画像の先端に位置するベタ画像部を、5℃おきに定着し、下記基準に従い評価を行った。

○: 用紙が定着ロールに巻付くことなく剥離可能な温度範囲が、30℃以上であった。

×: 用紙が定着ロールに巻付くことなく剥離可能な温度範囲が、0℃以上30℃未満であった。

【0182】(トナーの熱保存性(耐熱ブロッキング性)の評価)電子写真用カラートナー5gを、40℃、50RH%のチャンバー内に17時間放置した。室温に戻した後、該電子写真用カラートナー2gを目開き45μmのメッシュに投入し、一定の条件で振動させた。メッシュ上に残ったトナーの重量を測定し、仕込み量に対する重量比を算出した。この数値をトナーの耐熱ブロッキング指数とし、下記基準に従って評価を行った。

〔評価基準〕

◎: 耐熱ブロッキング指数≤3%

○: 3%<耐熱ブロッキング指数≤5%

△: 5%<耐熱ブロッキング指数≤10%

× : 10% <耐熱ブロッキング指数>

【0183】(画像の熱保存性(定着画像ドキュメントオフセット)の評価)定着後の画像の転写画像部同士を重ね合わせて、50g/cm²の荷重をかけて、温度55°C、湿度60%RHの環境チャンバー内に7日間放置して、画像のオフセットを下記基準に従い評価した。

〔評価基準〕

◎: 全く力を加えずに剥離でき、又は力を加えて剥離させても画像の劣化(画像の転移)は認められなかった。

○: 剥離時に画像の劣化(画像の転移)は認められなかった。

△: 剥離時に画像の転移による劣化が生じたが、用紙の損傷までには至らなかった。

×: 剥離時に画像が欠損し、用紙も損傷した。

【0184】<評価3>実施例9~10及び比較例8~9で得た、本発明の電子写真用カラートナー(9)~(10)及び電子写真用カラートナー(18)~(19)を用い、その各々について画像出力(画像出力2)、オイルレス定着(定着方法2)を行い、定着画像を形成し、オイルレス定着の剥離性を評価した。また、定着特性、光沢度、発色性、ホットオフセット、トナーの熱保存性、画像の熱保存性について、前記評価2と同様にして評価した。出力画像2、定着方法2、及びオイルレス定着の剥離性の評価方法について以下に示す。評価結果は、以下の表6に示す。

【0185】(画像出力2)前記画像出力1と同様にして、電子写真用現像剤(9)~(10)及び(18)~(19)を調製し、未定着画像を出力した。尚、前記電子写真用現像剤(9)~(10)においては、それぞれ番号が対応するように、上記より得た本発明の電子写真用カラートナー(9)~(10)を用い、また、電子写真用現像剤(18)~(19)においても、同様に上記より得た電子写真用カラートナー(18)~(19)を用いた。

【0186】(定着方法2)前記定着方法1で用いた定着器の定着ロールの表面材料を、フッ素樹脂PFAチューブに代え、かつシリコンオイルの塗布量を0としたこと以外、前記定着方法1と同様にして、各電子写真用

カラートナーによる定着画像を得た。

【0187】(オイルレス定着の剥離性の評価)画像出力2、定着方法2において、大きさ50mm×270mm、画像トナー量1cm²当たり2.0mgの出力画像の先端に位置するベタ画像部を、5°Cおきに定着し、下記基準に従い評価を行った。

○: 用紙が定着ロールに巻付くことなく剥離可能な温度範囲が、30°C以上であった。

×: 用紙が定着ロールに巻付くことなく剥離可能な温度範囲が、0°C以上30°C未満であった。

【0188】<評価4>得られた本発明の電子写真用カラートナー(1)~(10)及び電子写真用カラートナー(11)~(19)を用い、その各々について画像出力(画像出力3)、微小オイル供給定着(定着方法3)を行い、定着画像を形成し、得られた定着画像のOHP光透過性を評価した。以下に、画像出力(画像出力3)、定着(定着方法3)及び評価方法を示す。

【0189】(画像出力3)用紙を「L紙」から白黒用OHP(富士ゼロックス(株)製)に代えたこと以外、前記画像出力1と同様にして、未定着画像を出力した。また、ソリッド画像に加え、50%濃度の画像も併せて出力した。

【0190】(定着方法3)本発明の電子写真用カラートナー(1)~(8)及び電子写真用カラートナー(11)~(17)の場合、搬送速度を毎秒50mmとし、定着器温度を各電子写真用カラートナーの最低定着温度よりも15°C高い温度で定着したこと以外、定着方法1と同様にして定着画像を得た。また、本発明の電子写真用カラートナー(9)~(10)及び電子写真用カラートナー(18)~(19)の場合、搬送速度を毎秒50mmとし、定着器温度を各電子写真用カラートナーの最低定着温度よりも15°C高い温度で定着したこと以外、定着方法2と同様にして定着画像を得た。

【0191】(OHP光透過性の評価)得られた19種の定着画像の光透過率を、分光光度計(U-3210、日立製作所(株)製)を用いて、波長480nmのモードで測定した。

【0192】

【表2】

	トナー の種別	トナー組成							トナー中の 微粒子含有量	
		シアニ顔料 (含有量)	ワックス		結着樹脂 (種類)	微粒子の樹脂分散体				
			種類	含有量		微粒子/粒子径(nm)	分散処理法	結着樹脂	体積分率(%)	重量%
実施例1	(1)	4重量%	無し	—	PES-a	S-a1/16	PCS	PES-a	9	15
実施例2	(2)	4重量%	無し	—	PES-a	S-a2/16	PCS	PES-a	9	15
実施例3	(3)	4重量%	無し	—	PES-a	P-a/68	MFB	PES-a	16.4	15
実施例4	(4)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-b	S-a1/16	PCS	PES-b	12	20
実施例5	(5)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-b	S-a2/16	PCS	PES-b	12	20
実施例6	(6)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-b	P-a/68	MFB	PES-b	21.9	20
実施例7	(7)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-b	S-a1/16	PCS	PES-b	6	10
						P-a/68	MFB	PES-b	5.5	5
実施例8	(8)	4重量%	テトラテトラ ンタン	4重量%	STA-f	P-a/68	MFB	STA-f	21.9	20
実施例9	(9)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-a	S-a1/16	PCS	PES-a	12	20
実施例10	(10)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-a	S-a1/16	PCS	PES-a	6	10
						P-a/68	MFB	PES-a	11.0	10

シアニ顔料：フラッシング処理された「シアニブルー4933M」(大日精化工業(株)社製)の樹脂分散体(顔料分30重量%)

カルナバ：東亜合成化学社製(融点=83°C) テトラテトラコンタン：Lancaster社製(融点=66°C)

MFB：メルトフラッシング処理 PCS：樹脂コート処理

【0193】

【表3】

	トナー の識別	トナー組成							トナー中の 微粒子含有量	
		シアニ顔料 (含有量)	ワックス		結着樹脂 (種類)	微粒子の樹脂分散体				
			種類	含有量		微粒子/粒子径(nm)	分散処理法	結着樹脂	体積分率(%)	重量%
比較例1	(11)	4重量%	無し	—	PES-a	—	—	—	—	—
比較例2	(12)	4重量%	無し	—	PES-a	S-a1/16	DB	PES-a	9	15
比較例3	(13)	4重量%	無し	—	PES-a	S-p/16	PCS	PES-a	9	15
比較例4	(14)	4重量%	無し	—	PES-a	P-a/68	DB	PES-a	16.4	15
比較例5	(15)	4重量%	無し	—	PES-a	P-a/67	MFB	PES-a	16.2	15
比較例6	(16)	4重量%	無し	—	PES-d	—	—	—	—	—
比較例7-9	(17) (19)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-b	—	—	—	—	—
比較例8	(18)	4重量%	カルナバ	4重量%	PES-e	—	—	—	—	—

シアニ顔料：フラッシング処理された「シアニブルー4933M」(大日精化工業(株)社製)の樹脂分散体(顔料分30重量%)

カルナバ：東亜合成化学社製(融点=83°C) テトラテトラコンタン：Lancaster社製(融点=66°C)

MFB：メルトフラッシング処理 PCS：樹脂コート処理 DB：ダイレクトブレンド処理

【0194】

【表4】

微少オイル供給定着による評価

	トナーの物性										トナーの性能				
	微粒子の分散状況		トナーの粘弾性			しみ込みラテチュード					発色性	ホットオフセット温度 (°C)	剥離性	トナーの熱保存性	画像の熱保存性
	個数	評価	G'(Pa)	G''(100/G'(1)	tanδ	最低定着温度	グロス値	しみ込み開始温度	ラテチュード 温度範囲 (°C)	評価					
実施例1	4/50	○	30,000	2.5	1.1	145	28	200	55	○	○	205	○	○	○
実施例2	5/50	○	15,000	5.5	1.2	140	33	190	50	○	○	200	○	○	○
実施例3	8/50	○	28,000	3.2	1.1	145	29	200	55	○	○	205	○	○	○
実施例4	5/50	○	16,000	4.3	3.2	130	35	185	55	○	○	200	○	○	○
実施例5	6/50	○	11,000	5.0	3.5	130	38	185	55	○	○	200	○	○	○
実施例6	9/50	○	14,000	4.9	3.3	130	36	185	55	○	○	200	○	○	○
実施例7	9/50	○	9,500	5.5	3.7	125	39	175	50	○	○	185	○	○	○
実施例8	7/50	○	10,000	4.2	3.5	130	36	170	40	○	○	175	○	○	○

【0195】

【表5】

微少オイル供給定着による評価

	トナーの物性										トナーの性能				
	微粒子の分散状態		トナーの粘弾性			しみ込みラテチュード					発色性	ホットオフセット温度(°C)	剥離性	トナーの熱保存性	画像の熱保存性
	個数	評価	G*(Pa)	G*(100)/G*(1)	tanδ	最低定着温度	グロス値	しみ込み開始温度	ラテチュード 温度(°C)	評価					
比較例1	—	—	1,000	350.0	9.0	140	30	155	15	×	○	185	○	○	○
比較例2	30/50	×	2,500	8.5	6.3	140	37	160	20	△	○	185	○	○	○
比較例3	8/50	○	2,500	3.5	3.3	145	33	185	20	△	○	190	○	○	○
比較例4	35/50	×	2,300	9.1	3.3	140	37	155	15	×	○	185	○	○	○
比較例5	9/50	○	2,700	3.7	3.3	145	34	165	20	△	○	190	○	○	○
比較例6	—	—	90,000	1.5	1.0	200	5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例7	—	—	1,000	300.0	10.0	120	37	135	15	×	○	165	○	×	×

【0196】

【表6】

オイルレス定着による評価

	トナーの物性										トナーの性能				
	微粒子の分散状態		トナーの粘弾性			しみ込みラチチュード					発色性	ホットオフセット温度(°C)	剥離性	トナーの熱保存性	画像の熱保存性
	倍率	評価	G*(Pa)	G*(100/G*(1))	tanδ	最低定着温度	グロス値	しみ込み開始温度	ラチチュード						
									温度幅(°C)	評価					
実施例9	4/50	◎	30,000	2.5	1.1	145	28	200	55	○	○	205	○	◎	◎
実施例10	5/50	◎	15,000	5.5	1.2	140	33	190	50	○	○	200	○	◎	◎
比較例8	—	—	1,000	100.0	7.0	160	38	175	15	×	○	195	○	×	△
比較例9	—	—	1,000	300.0	10.0	120	37	135	15	×	○	145	×	×	×

【0197】（実施例1～8、比較例1～7について）上記表4及び5の結果から、以下のことがいえる。表面にアシル基を有する微粒子を含む本発明の電子写真用カラートナー（1）～（8）では、いずれも最低定着温度から20°C以上の使用可能温度範囲（定着温度範囲；表4中のラチチュード温度幅〔°C〕）を有しており、紙密度や表面平滑性の低い紙を用いた場合でも、十分な使用可能温度範囲を有する。また、いずれのグロス値も28以上であり、各電子写真用カラートナーによる画像の光沢性及び発色性は、ともに十分であった。さらに、しみ込みラチチュード、発色性、ホットオフセット、微小オイル供給定着の剥離性、トナーの熱保存性、画像の熱保存性の全ての点の全ての点において優れ、総合的に実使用に十分なトナー性能を示した。また、OHP光透過性についても、その透過率は、いずれも80%以上の値を示し実用上十分であり、画像濃度50%の画像においても、光透過率75%以上を示した。OHP透過画像の発色性も鮮明であり、良好であった。中でも、本発明の電子写真用カラートナー（7）では、表面にアシル基を有する微粒子を2種用いており、特に優れたトナー熱保存性を示した。

【0198】一方、比較例1で得た電子写真用カラートナー（11）は、従来よりカラー複写機で用いられてきたシアントナーであり、表面にアシル基を有する微粒子を用いなかったことから、シャープメルト性を有するために溶融ムラが消失した温度から15°C上昇させたところで浸透現象が発生し、十分な使用可能温度範囲（定着温度範囲；表5中のラチチュード温度幅〔°C〕）を得ることができなかった。従って、本実施例では、「L紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製）」を用いているため、15°Cのラチチュード温度幅（使用可能温度範囲）を有するものの、トナーの浸透現象が発生しうる温度は、記述の通り、紙密度が低いほど、また紙表面の平滑性が低いほど、発生しやすくなるため、紙密度が低い薄紙と呼ばれる紙（例えば、「S紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製）」、紙表面の平滑性が悪い古紙配合のリサイクル紙（例えば、「WR紙（富士ゼロックスオフィスサプライ社製）」、「Green100紙」等）を用いた場合には、使用可能温度範囲はより狭まり、場合によっては無くなるおそれがある。

【0199】また、比較例6で得た電子写真用カラートナー（16）では、前記電子写真用カラートナー（11）においてよりも分子量の高い結着樹脂を用いたが、効果的な使用可能温度範囲が得られず、最低定着温度の上昇を招く結果となった。比較例2及び4で得た電子写真用カラートナー（12）及び（14）では、表面にアシル基を有する微粒子を含有するものの、微粒子が良好に分散状態になく、本発明に規定する粘弾性特性（G*）を満足しないため、結果として、十分な使用可能温度範囲が得られなかった。また、比較例3及び5で得た電子写真用カラートナー（13）及び（15）では、微粒子が良好に分散されて存在するが、その微粒子表面にアシル基を有していないことのために本発明に規定する粘弾性特性（G*）を満たさず、十分な使用可能温度範囲を確保することができなかった。

【0200】（実施例9～10、比較例8～9について）上記表6の結果から、以下のことがいえる。即ち、オイルレス条件下で定着を行った系においても、表面にアシル基を有する微粒子を用いた本発明の電子写真用カラートナー（9）及び（10）では、いずれも最低定着温度から20°C以上の使用可能温度範囲（定着温度範囲；表6中のラチチュード温度幅〔°C〕）を有しており、また、しみ込みラチチュード、発色性、ホットオフセット、微小オイル供給定着の剥離性、トナーの熱保存性、画像の熱保存性の全てにおいて優れ、総合的に実使用に十分なトナー性能を示した。また、OHP光透過性についても、その透過率は、いずれも80%以上の値を示し実用上十分であり、また画像濃度50%の画像においても光透過率75%以上を示した。OHP透過画像の発色性も鮮明であり良好であった。中でも、本発明の電子写真用カラートナー（10）では、表面にアシル基を有する、2種の微粒子を用いたため、特に優れたトナー熱保存性を示した。

【0201】比較例8で得た電子写真用カラートナー（18）では、良好な剥離性は得られたが、前記本発明の電子写真用カラートナー（9）～（10）と同一の結着樹脂を用いても、その最低定着温度は高く、またトナーの熱保存性や画像の熱保存性に劣り、実使用に耐えないものであった。比較例9で得た電子写真用カラートナー（9）では、結着樹脂の粘弾性特性（G*）が、オ

イルレス適性を示すには至らず、単色のトナー厚さ (0.45 mg/cm^2) の画像は剥離できたが、フルカラーのトナー厚さ (1.4 mg/cm^2) の画像は剥離できず、実使用に耐え得ないものであった。

【0202】＜評価5＞実施例1で用いたシアン顔料を、マゼンタ顔料（セイカファーストカーミン1476 T-7、大日精化工業（株）製）、イエロー顔料（セイカファーストイエロー2400、大日精化工業（株）製）、カーボンブラック（カーボンブラック#25、三菱化成（株）製）に順に代えたこと以外、実施例1と同様に、マゼンタ色、イエロー色及びブラック色の本発明の電子写真用カラートナーを得た。実施例1で得た、シアン色の本発明の電子写真用カラートナーと、上記マゼンタ色、イエロー色及びブラック色の本発明の電子写真用カラートナーの、4色のフルカラートナーを用いて、画像出力（画像出力4）、定着（定着方法4）を行い、定着画像を形成した。また、上記4色の電子写真用カラートナーによる耐久性テストを行った。さらに、実施例9で得た電子写真用カラートナー（9）についても同様に行った。各評価の方法を以下に示す。

【0203】（画像出力4）4色の電子写真用カラートナーと、前記画像出力1で用いたものと同様のキャリアとを用いて各色の電子写真用現像剤を作製し、前記画像出力1と同様に、未定着画像を得た。

【0204】（定着方法4）前記定着方法1と同様にして定着画像を得た。

【0205】（耐久性テスト）10000枚の連続画像出力及び定着を行い、その後の定着画像を目視により評価し、その他トラブルの発生の有無について評価した。10000枚の連続画像出力後も画像の乱れは発生せず、初期画像と同様の良好な画像が得られた。また、現像、転写、定着の各電子写真プロセスにおいてもトラブルなどの発生はなかった。

【0206】＜評価6＞実施例4で得た、本発明の電子写真用カラートナー（4）を用いて、画像出力（画像出力5）、定着（定着方法5）を行い定着画像を形成し、下記方法により定着画像を評価した。

（画像出力5）前記画像出力1と同様に、未定着画像を得た。

【0207】（定着方法5）熱転写方式のベルト定着器を備えた、図4と同様の構造よりなる画像形成装置を準備し、定着画像を形成した。

【0208】前記定着方法5により得られた画像は、画像ずれが無く、高画質なものであった。本発明の電子写真用カラートナーによれば、トナー中に、その表面にアシル基を有する微粒子を十分に分散させ、特定の粘弾性の範囲を満たすと、熔融ムラの防止と紙の繊維へのトナ

ーの浸透現象の防止を両立することができるとともに、定着後の画質も高画質・高発色なものが得られ、OHP光透過性も良好であった。また、熱ブロッキング性等のトナー特性も問題ないものであった。さらに、良好なオイルレス剥離性を持たせつつ、定着温度の低温化が図れ、製造適性も良好であった。

【0209】

【発明の効果】本発明によれば、トナー特性の低下を招くことなく、定着温度領域が広く低温での定着性に優れ、かつ専用紙以外の紙におけるトナーの浸透を抑制し、高発色で高画質なカラー画像を安定に形成しうる電子写真用カラートナーを提供することができる。また、低温での定着性に優れ、かつ専用紙以外の紙上においてもトナーの浸透によるトナー像の画質の劣化を防止し、高発色で高画質なカラー画像を安定に形成しうる電子写真用現像剤を提供することができる。さらに、本発明の画像形成方法によれば、高発色で高画質なカラー画像を安定に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 トナーの動的複素弾性率 G^* と温度の関係を示した図である。

【図2】 本発明の画像形成方法に好適な画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

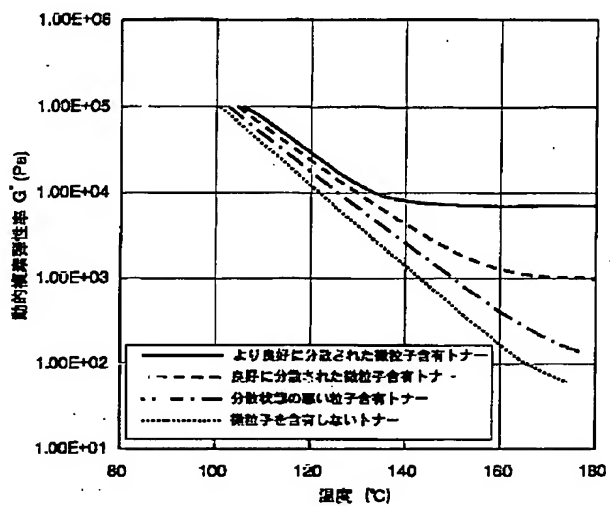
【図3】 本発明の画像形成方法に好適な画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図4】 本発明の画像形成方法に好適な画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

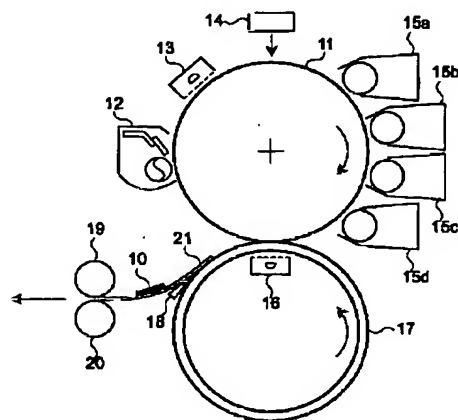
【符号の説明】

10	トナー像
11、31	感光体
12、32	クリーナー
13、33	帯電器
14、34	露光装置
15a～15d、35	現像器
16、23、36	転写帯電器
17	転写用ロール
18	剥離爪
19	加熱ローラ
20	加圧ローラ
21、43	被転写体
22	ロール状の中間転写体
37a～37d	現像ユニット
38	ベルト状の中間転写体
39	発熱体
40	加熱支軸ロール
41	支軸ロール
42	加圧ロール

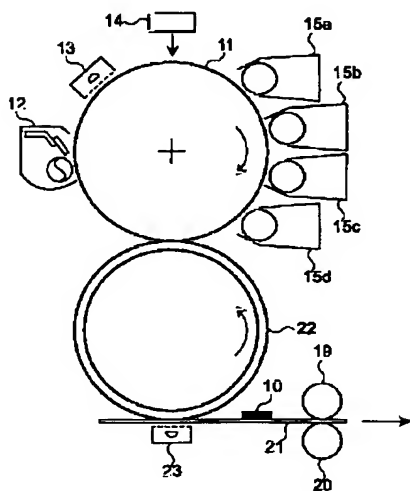
【図1】



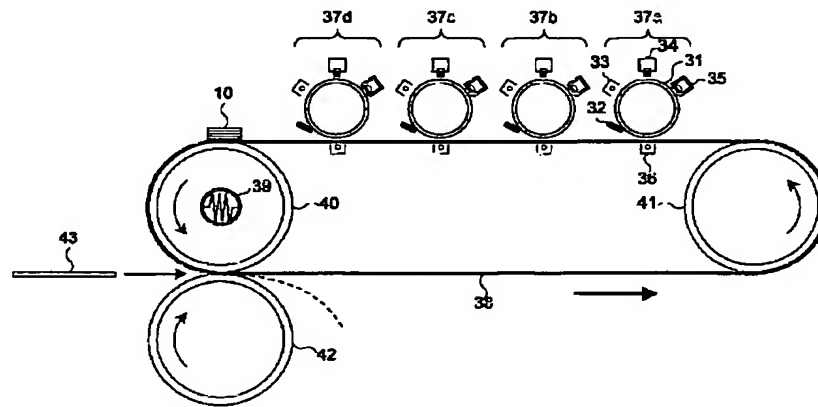
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 正樹
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 吉田 聡
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内
Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA21 CA21
CA26 EA10 FB01